

## КООРДИНАЦИЯ ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИДА МАРГАНЦА ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

© 2019 г. П. Р. Смирнов<sup>a,\*</sup>, О. В. Гречин<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Российская академия наук, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова, Иваново, Россия

<sup>b</sup> НИИ термодинамики и кинетики химических процессов при ФГБОУ ВО Ивановский  
государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

\*e-mail: prs@isuct.ru

Поступила в редакцию 21.01.2019 г.

После доработки 21.01.2019 г.

Принята к публикации 12.02.2019 г.

Из полученных методом рентгенодифракционного анализа экспериментальных данных рассчитаны функции радиального распределения водных растворов хлорида марганца в широком диапазоне концентраций при стандартных условиях. Разработаны различные модели структурной организации систем. Путем расчета теоретических функций для каждой модели и сравнения их соответствия с экспериментальными функциями выявлены оптимальные варианты. Установлены количественные характеристики ближнего окружения ионов  $Mn^{2+}$  и  $Cl^-$ , такие как координационные числа, межчастичные расстояния и разновидности ионных пар. Показано, что структуру насыщенного раствора определяют контактные ионные пары. Сделан вывод, что разбавление ведет к переходу контактных ионных пар к неконтактному типу, а затем к независимой гидратации ионов.

**Ключевые слова:** водные растворы электролитов, рентгенодифракционный анализ, структура

**DOI:** 10.1134/S0044453719110293

Ряд исследований показал важную роль иона  $Mn^{2+}$  в биологических и геохимических системах. Кроме того, он может использоваться как катализатор при окислении органических молекул в сверхкритической воде. Поэтому установление количественных параметров структуры ближнего окружения этого иона, которые тесно связаны с его химическими реакциями, представляет значительный интерес.

Ион марганца в структурном плане был исследован значительно меньше, чем другие ионы первого ряда переходных металлов. Развитие взглядов на структуру ближнего окружения иона  $Mn^{2+}$  осуществлялось в следующем порядке. В ранних нейтронографических исследованиях определено, что в 2.6 моль/л водном растворе  $MnSO_4$  и 4.3 моль/л растворе  $MnCl_2$  расстояние  $Mn^{2+}-O$  до координированных молекул воды равно 0.209 нм [1]. Авторам не удалось точно установить координационное число (КЧ) катиона, но они определили его примерно равным  $5 \pm 1$ . Методом РСА были изучены следующие системы: 4.4 М водный раствор  $MnNO_3$  [2], 2 М раствор  $MnSO_4$  [3] и  $Mn(CH_3COO)_2$  [4]. Среднее расстояние от катиона до координированных в первой сфере молекул воды в этих работах было установлено равным 0.219 нм. Для всех исследованных растворов от-

мечалось образование контактных ионных пар и наличие у иона  $Mn^{2+}$  второй координационной сферы на расстоянии 0.425–0.436 нм. Водные растворы бромида марганца различных концентраций были изучены методом EXAFS спектроскопии [5–7]. Авторы пришли к выводу, что в растворах существует равновесие между гидратными и бромидными комплексами иона марганца, смешивающееся в ту или иную сторону в зависимости от концентрации. В более поздней работе, проведенной тем же методом, установлено, что при концентрациях 0.05 и 0.2 моль/кг ион  $Mn^{2+}$  полностью гидратирован шестью молекулами воды, создающими октаэдрическую геометрию первой координационной сферы. Бромид-ион не входит в ближнее окружение катиона. При концентрации же 6 моль/кг количество молекул воды в координационной сфере иона  $Mn^{2+}$  уменьшается до пяти и, в среднем, один ион  $Br^-$  размещается в ней, формируя контактную ионную пару. Октаэдрическая геометрия ассоциата при этом сохраняется [8].

Расчетными методами структура ближнего окружения иона  $Mn^{2+}$  исследовалась в следующих работах. В работе [9] структура гидратного комплекса обсуждаемого иона определялась тремя различными методами. Расстояние от катиона

до молекул воды первой координационной сферы  $Mn^{2+}-O$  в зависимости от метода находится в интервале 0.222–0.228 нм. Что касается расстояний  $Mn^{2+}-H_2O_{II}$  от катиона до второй координационной сферы, разброс полученных величин увеличивается, попадая в интервал 0.400 (QM/MM) – 0.459 нм (МК). КЧ определены в интервале 6.74–8.90, а количества молекул воды во второй сфере 18.06–22.83. Усовершенствование расчетного метода позволило этой группе авторов в последующей работе уточнить значения расстояний  $Mn^{2+}-O_I$  до 0.223–0.225 нм, а КЧ = 6 [10]. Параметры второй сферы описываются следующими значениями: расстояния  $Mn^{2+}-O_{II}$  0.391–0.445 нм, количество молекул в ней 14–18. Последующее улучшение метода дало следующее описание первой координационной сферы иона  $Mn^{2+}$ : расстояние  $Mn^{2+}-O_I = 0.225$  нм, КЧ = 6.0 [11].

Методом спектроскопии КР исследованы водные растворы различных неорганических солей марганца с одновалентными анионами [12]. Установлено, что в растворах перхлората и в разбавленных растворах нитрата марганца вплоть до концентрации 3 М катион присутствует в виде гексагидрата, т.е. без образования внутрисферных комплексов. Авторы отмечают, что в более концентрированных растворах  $Mn(NO_3)_2$  могут образовываться ионные ассоциаты. В разбавленных растворах  $MnCl_2$  катион также находится как гексагидрат вплоть до концентрации 1.5 М, но в более концентрированных системах образуются ионные ассоциаты вида  $[Mn(OH_2)_{6-n}Cl_n]^{(2-n)}$ , где  $n = 1$  или 2. Аналогичная ситуация наблюдается и для раствора  $MnBr_2$ . В этой же работе методом теории функционала плотности определены расстояния до шести молекул первой и до двенадцати молекул второй координационных сфер, составившие соответственно 0.221 и 0.4355 нм.

Таким образом, можно заключить, что в разбавленных водных растворах его солей ион  $Mn^{2+}$  формирует первую координационную сферу, состоящую из шести молекул воды, находящихся на среднем расстоянии 0.217–0.220 нм, и вторую сферу из двенадцати молекул воды на примерном расстоянии 0.434 нм. Ионные пары с противоионами в разбавленных растворах не образуются. Однако информация о влиянии концентрации на ближнее окружение иона  $Mn^{2+}$  практически отсутствует. Поэтому целью данной работы было методом РСА исследовать зависимость структуры растворов  $MnCl_2$  от концентрации.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Насыщенный при 25°C раствор дихлорида марганца (мольного соотношения соль: вода 1 : 9.27) готовился весовым методом из кристалло-

гидрата  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  квалификации “ч.д.а.” и 0.01 М раствора хлористоводородной кислоты для подавления гидролиза. Более разбавленные растворы соотношений 1 : 20, 1 : 40, 1 : 80 готовились путем последовательного разбавления.

Рентгенодифракционный эксперимент проведен на дифрактометре Bruker D8 Advance (MoK $\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0.071$  нм, циркониевый  $\beta$ -фильтр) в диапазоне углов 4°–130° (2 $\Theta$ ) с шагом 0.1° по рентгенооптической схеме Брегга–Брентано. Проблема отсекающего сопутствующего паразитного рассеяния при малых углах регистрации решалась посредством использования глубокой кюветы со свинцовыми краями, не контактирующими с раствором, и устанавливаемого над кюветой свинцового ножа при съемке до 30°. Интенсивность рассеяния от образцов регистрировали позиционно-чувствительным детектором VANTEC-1 (Bruker). Отснятые не менее трех раз первичные экспериментальные кривые интенсивности (КИ) усреднялись и сглаживались в программе Origin 7.5 посредством FFT-фильтрации [13].

При расчете экспериментальных и модельных функций использовался математический аппарат, реализованный в алгоритме программного пакета KURVLR [13]. В программу вводились следующие данные: 1) значения экспериментальных интенсивностей рассеяния при каждом шаге углового сканирования, исправленные на фон и поглощение в образце  $I^{coh}(s)$ , 2) количество сортов атомов и их концентрации, 3) количество экспериментальных точек, 4) значения волнового вектора  $s = 4\pi\lambda^{-1}\sin\Theta$ , 5) стехиометрический объем  $V$ , 6) длина волны используемого излучения  $\lambda$ , 7) значения амплитуд атомного рассеяния  $f_i^2(s)$ , 8) интенсивности некогерентного рассеяния и 9) доля интенсивности некогерентного рассеяния, зарегистрированная детектором  $\Delta(s)$ . Исправление на некогерентное рассеяние заложено в алгоритм программы.

Структурные функции  $i(s)$  определялись по выражению

$$i(s) = I^{coh}(s) - \sum_i x_i f_i^2(s), \quad (1)$$

где  $I^{coh}(s)$  – интенсивность когерентного рассеяния,  $x_i$  – число атомов сорта  $i$  в стехиометрическом объеме  $V$ ,  $f_i(s)$  – рассеивающие факторы  $i$ -го атома.

ФРР рассчитывались путем Фурье-преобразования по формуле (2)

$$D(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + 2r\pi^{-1} \int_0^{s_{max}} si(s)M(s)\sin rs ds, \quad (2)$$

где  $\rho_0$  – средняя рассеивающая плотность раствора, рассчитываемая как  $\rho_0 = \left[ \sum x_i f_i(0) \right]^2 / V$ ,  $M(s) =$

модификационная функция, определяемая как  $M(s) = \left[ \sum x_i f_i^2(0) / \sum x_i f_i^2(s) \right] \exp(-100s^2)$ , а  $s_{\max}$  – максимальная величина волнового вектора, достигаемая в эксперименте.

На основании полученной экспериментальной и литературной информации были разработаны модели ближнего окружения ионов в растворе. Расположение атомно-молекулярных частиц задавалось координатами частиц, определяемыми на основе межчастичных расстояний и геометрических представлений о возможной форме такого окружения. Собственная структура воды, неразрушенная ионами и проявляемая по мере разбавления растворов, задавалась в виде фрагментарных тетраэдрических комплексов.

Для расчета теоретических функций вводились количество молекулярных комплексов, их концентрации и радиусы, число и координаты частиц, составляющих молекулярный комплекс, а также их среднеквадратичные отклонения от положения равновесия (температурные коэффициенты). Радиусы молекулярных комплексов определялись на основе сложения ионных радиусов и эффективного радиуса молекулы воды. Расчет теоретических структурных функций для этих моделей проводился по формуле:

$$i(s)_{\text{calc}} = \sum_{i \neq j} \sum_j x_i n_{ij} f_i(s) f_j(s) \sin(r_{ij}s) (r_{ij}s)^{-1} \times \exp(-b_{ij}s^2) - \sum_i \sum_j x_i x_j f_i(s) f_j(s) 4\pi R_j^3 V^{-1} \times \{\sin(R_j s) - R_j s \cos(R_j s)\} (R_j s)^{-3} \exp(-B_j s^2). \quad (3)$$

Первая часть уравнения относится к взаимодействиям на коротких расстояниях, характеризующихся расстоянием  $r_{ij}$ , температурным фактором  $b_{ij}$  и количеством парных взаимодействий  $n_{ij}$  между атомами  $i$  и  $j$ . Вторая часть уравнения соответствует взаимодействию между сферическим объемом и непрерывной электронной плотностью, находящейся за этим объемом.  $R_j$  – радиус сферического объема вокруг  $j$ -го атома, а  $B_j$  – параметр, описывающий ослабление континуума электронной плотности. Математическим критерием соответствия функций служил фактор рассогласования, рассчитанный по методу наименьших квадратов в каждой точке структурных функций.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кривые интенсивности (КИ) рассеяния растворов  $\text{MnCl}_2$  представлены на рис. 1. КИ наиболее концентрированного раствора мольного соотношения 1 : 9.27 отличается от других кривых преобладанием максимума при 11.40  $\text{nm}^{-1}$ , пред-

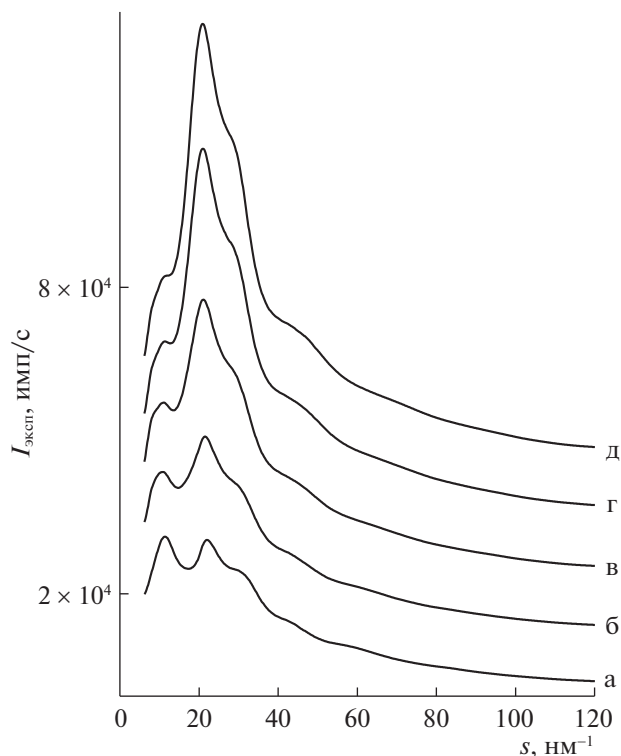
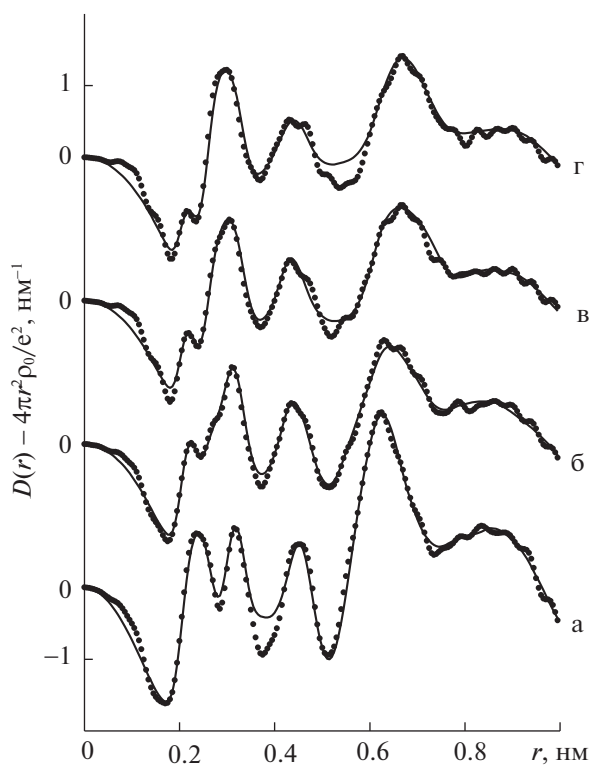


Рис. 1. Экспериментальные кривые интенсивности рентгеновского рассеяния водными растворами хлорида марганца мольных соотношений соль : вода: а – 1 : 9.27, б – 1 : 20, в – 1 : 40, г – 1 : 80, д – 1 : 120.

шествующего основному пику, возникающему при 22  $\text{nm}^{-1}$ . Это свидетельствует о реализации в данной системе структуры, отличной от усредненных структур более разбавленных растворов. Можно также утверждать, что в данной системе имеет место так называемая среднеудаленная упорядоченность. Переход к более разбавленному раствору (1 : 20) ведет к изменению интенсивностей первого и второго пиков. Начинает формироваться матрица собственной структуры растворителя, хотя межионные взаимодействия на средних расстояниях продолжают играть существенную роль. Дальнейшее перераспределение интенсивности пиков КИ и соответствующий рост основного “водного” максимума по мере разбавления раствора определяется усилением вкладов от собственной структуры растворителя.

С использованием программы KURVLR (Швеция) рассчитаны структурные функции  $si(s)$  и функции радиального распределения (ФРП) атомно-электронной плотности для исследованных систем (рис. 2). Для наиболее разбавленного раствора (1 : 120) ФРП не рассчитывались, так как сильный маскирующий эффект растворителя может внести значительную неточность в установление количественных характеристик координационных сфер ионов.



**Рис. 2.** Экспериментальные функции радиального распределения водных растворов хлорида марганца мольных соотношений соль : вода: а – 1 : 9,27, б – 1 : 20, в – 1 : 40, г – 1 : 80 (точки) и теоретические функции, рассчитанные для оптимальных моделей (сплошные линии).

Разработка структурных моделей растворов основывалась на интерпретации максимумов, наблюдаемых на экспериментальных ФРР. Первый пик на всех ФРР при  $\sim 0.220$  нм отражает вклады от рассеивающих групп катион – первая координационная сфера ( $\text{Mn}^{2+}-\text{OH}_2$ ) в общую картину рассеяния. У насыщенного раствора он несколько смещен в сторону больших расстояний. Вероятно, это вызвано образованием в нем ассоциатов  $\text{Mn}^{2+}-\text{Cl}^-$  контактного типа с большими, чем  $\text{Mn}^{2+}-\text{H}_2\text{O}_1$  межчастичными расстояниями. Второй пик при  $\sim 0.310$  нм сложный и включает в себя как вклады от расстояний между ближайшими молекулами воды, реализуемые при 0.290 нм, так и вклад от гидратации аниона ( $\text{Cl}^--\text{H}_2\text{O}$ ) с расстоянием 0.310 нм. Третий пик при  $\sim 0.420$  нм также составной, в него входят вклады от взаимодействий катиона со второй координационной сферой ( $\text{Mn}^{2+}-\text{H}_2\text{O}_{11}$ ) и вклады от расстояний между молекулами воды по ребру тетраэдра в сетке растворителя у тех растворов, у которых эта сетка формируется (мольные соотношения 1 : 40 и 1 : 80). У насыщенного раствора он также смещен в сторону больших расстояний. Очевидно, что в этом случае возникновение пика определяется

другими типами вкладов. В четвертый широкий и интенсивный пик, находящийся в интервале 0.6–0.7 нм, вносят вклады большое количество взаимодействий, поэтому не ставилась задача его расшифровки и количественной обработки. Однако, следует отметить, что в случае насыщенного раствора этот пик столь интенсивен, что можно предполагать наличие в системе пространственной межионной упорядоченности, с расположением ионов на среднем расстоянии 0.62 нм друг от друга.

Модельный подход изначально использовался для насыщенного раствора. Предварительная модель, включавшая шесть молекул воды в ближайшем окружении катиона, не привела к удовлетворительному соответствию экспериментальной и расчетной функций. Интенсивность первого пика, соответствующего взаимодействию иона  $\text{Mn}^{2+}$  с его первой координационной сферой на расчетных функциях, была значительно завышена. Поэтому в следующей модели количество молекул воды в ближнем окружении катиона было уменьшено. Но одним лишь типом взаимодействий  $\text{Mn}^{2+}-\text{OH}_2$  не удалось описать широкий первый пик. Это свидетельствовало о вкладе в него дополнительных взаимодействий. Как было отмечено выше, этими взаимодействиями вероятно являются контакты катиона с анионом. В расчеты была включена модель в виде контактной ионной пары. Некоторая ее корректировка в результате оптимизации привела в итоге к оптимальному варианту, в котором один хлорид-ион находится на расстоянии  $\text{Mn}^{2+}-\text{Cl}^-$  0.250 нм от катиона. Кроме того, в ближнее окружение катиона входят четыре молекулы растворителя. Вторая сфера иона  $\text{Mn}^{2+}$  в столь концентрированном растворе не сформирована. Наличие некоторого количества взаимодействий между анионом  $\text{Cl}^-$  и молекулами воды определяется его нахождением в первой координационной сфере катиона и соседством с входящими в нее молекулами растворителя. Соответствие расчетной и экспериментальной функций показано на рис. 2, а основные параметры модели сведены в табл. 1.

Далее анализировался раствор мольного соотношения 1 : 20. За основу при разработке модели была взята модель, полученная в качестве оптимальной для насыщенного раствора. Расчетные функции показали необходимость корректировки первоначального варианта. В результате оптимизации выявился итоговый вариант, представляющий собой следующее (табл. 1). Ближнее окружение катиона качественно изменилось. Хлорид-ион вышел из первой координационной сферы и встроился во вторую на расстоянии 0.465 нм. Количество молекул воды в первой координационной сфере иона  $\text{Mn}^{2+}$  увеличилось. Таким образом определять структуру раствора стали некон-

**Таблица 1.** Основные структурные параметры оптимальных моделей водных растворов хлорида марганца

Тип взаимодействия	Мольное соотношение							
	насыщенный		1 : 20		1 : 40		1 : 80	
	<i>r</i>	<i>n</i>	<i>r</i>	<i>n</i>	<i>r</i>	<i>n</i>	<i>r</i>	<i>n</i>
Mn <sup>2+</sup> –O	0.217	4.00	0.219	4.90	0.217	5.4	0.216	6.2
Mn <sup>2+</sup> –O <sub>II</sub>	–	–	0.428	2.60	0.428	3.7	0.430	6.1
Cl <sup>–</sup> –O	0.315	1.65	0.315	2.22	0.315	3.3	0.315	5.1
Mn <sup>2+</sup> –Cl <sup>–</sup>	0.250	1.05	0.465	0.80	–	–	–	–

Обозначения: *r* – межчастичное расстояние (нм), *n* – количество парных взаимодействий, реализующихся на расстоянии *r*.

тактные ионные пары. Катион начал формировать вторую координационную сферу. По аналогичному алгоритму осуществлялся модельный подход и к раствору соотношения 1 : 40. Итоговая модель свидетельствует о том, что усредненная структура раствора изменилась (табл. 1). Ассоциаты между ионами перестали определять ближний порядок, т.е. ионы Mn<sup>2+</sup> и Cl<sup>–</sup> перешли к так называемой “независимой” гидратации. Несколько увеличилось количество молекул растворителя в первой и второй координационных сферах катиона и гидратной сфере аниона. Модель для раствора мольного соотношения 1 : 80 показала лишь увеличение количества молекул воды, входящих в координационную упорядоченность ионов (табл. 1). Катион стал формировать первую координационную сферу из шести молекул воды. Количество молекул воды во второй координационной сфере катиона и гидратной сфере аниона еще не достигло максимально возможных значений, опубликованных в литературе.

По изученной системе можно сделать следующие выводы. Структура насыщенного раствора хлорида марганца определяется контактными ионными парами, в которых один ион Cl<sup>–</sup> входит в первую координационную сферу катиона, располагаясь на расстоянии 0.250 нм. Помимо хлорид-иона в первую сферу катиона входят четыре молекулы воды. При переходе к раствору мольного соотношения 1 : 20 количество молекул воды в первой координационной сфере катиона увеличивается до пяти, а хлорид-ион из первой координационной сферы переходит во вторую. Определяющими структуру раствора становятся некон-

тактные ионные пары. Дальнейшее разбавление ведет к полному распаду ионных ассоциатов (раствор 1 : 40). В растворе мольного соотношения 1 : 80 катион достраивает свою первую координационную сферу. Вторая сфера включает шесть молекул растворителя. Анион также выстраивает свое гидратное окружение.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Neilson G.W., Newsome J.R., Sandstrom M. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1981. V. 77. № 7. P. 1245.
2. Caminiti R., Cucca P., Pintori T. // Chem. Phys. 1984. V. 88. № 1. P. 155.
3. Lichery G., Paschina G., Piccaluga G. et al. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 12. P. 6059.
4. Caminiti R., Cucca P., Monduzzi M. et al. // Ibid. 1984. V. 81. № 1. P. 543.
5. Beagley B., Gahan B., Greaves G.N. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1983. V. 21. P. 1265.
6. Beagley B., Gahan B., Greaves G.N. et al. // Ibid. 1985. V. 24. P. 1804.
7. Beagley B., McAuliffe C.A., Smith S.P.B. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 1991. V. 3. P. 7919.
8. Chen Y., Fulton J., Partenheimer W. // J. Solut. Chem. 2005. V. 34. № 9. P. 993.
9. Yagüe J.I., Mohammed A.M., Loeffler H. et al. // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. № 32. P. 7646.
10. Loeffler H.H., Yague J.I., Rode B.M. // Ibid. 2002. V. 106. № 41. P. 9529.
11. Schwenk C.F., Loeffler H.H., Rode B.M. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 6. P. 1618.
12. Rudolph W.W., Irmer G. // Dalton Trans. 2013. V. 42. № 40. P. 14460.
13. OriginPro 7.5. Copyright 1991–2003. OriginLab Corporation. USA.