



О СОСТАВЕ ПРОДУКТОВ ТЕРМООБРАБОТКИ ЦИНК-МАРГАНЕЦ(II) ДИФОСФАТОВ ПЕНТАГИДРАТОВ

Антрапцева Н.М.¹, Солод Н.В.¹, Била Г.Н.², Гаврилюк О.В.¹

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

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

ABOUT COMPOSITION OF HEAT TREATMENT PRODUCTS OF ZINC- MANGANESE(II) DIPHOSPHATES PENTAHYDRATE

Antraptseva N.M.¹, Solod N.V.¹, Bila G.N.², Gavrilyk O.V.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

The behavior at heat treatment of zinc-manganese(II) diphosphates pentahydrate of composition $Zn_{2-x}Mn_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$ ($0 < x \leq 1.0$) was investigated. By complex research of composition of the partial and full dehydration products The sequence of thermal transformations of $Zn_{2-x}Mn_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$ ($0 < x \leq 1.0$) was established. It is shown that finish product of their heat treatment are waterless diphosphates of composition $Zn_{2-x}Mn_xP_2O_7$ ($0 < x \leq 1.0$). They forms simultaneously on two directions. According to the first of them the final product of the thermolysis forms as a result of thermal dehydration of initial crystallhydrate. The second direction provide for interaction of condensed phosphates and oxides, forming on intermediate stages of process.

Keywords: composition, heat treatment, diphosphates, dehydration.

Введение

Одним из наиболее распространенных методов приготовления продуктов питания, обладающих повышенной питательной ценностью, является их обогащение различными биологически активными веществами, которыми могут быть индивидуальные соли или их смеси. В последнее время с целью компенсации дефицита в продуктах питания биогенных элементов широко используют гидратированные неорганические фосфаты, в том числе фосфаты цинка, марганца [1-3].

Поскольку технологические режимы получения многих продуктов питания предусматривают термообработку исходного сырья, то для управления этим процессом и получения продуктов заданного состава и свойств необходимо знание последовательности термических превращений, сопровождающих термообработку кристаллогидратов, и состава продуктов их частичного и полного обезвоживания.

Термическое поведение и состав продуктов термообработки цинк-марганец(II) дифосфатов пентагидратов, в значительной мере зависящие от природы катиона, в литературе не описаны.

Цель настоящей работы – изучить термическое поведение и состав продуктов термообработки цинк-марганец(II) дифосфатов пентагидратов, установить последовательность термических превращений, температурные интервалы образования и термической стабильности продуктов их частичного и полного обезвоживания.

Материалы и методы

Цинк-марганец(II) дифосфаты пентагидраты состава $Zn_{2-x}Mn_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$ ($0 < x \leq 1.0$) получали осаждением в системе $ZnSO_4 - MnSO_4 - K_4P_2O_7 - H_2O$ аналогично описанному в [4]. В качестве основного объекта исследования использовали дифосфат состава $ZnMnP_2O_7 \cdot 5H_2O$, полученный при концентрации исходных растворов 0.1 моль/л, соотношении в них $n = P_2O_7^{4-} / \Sigma Zn^{2+}$, $Mn^{2+} = 0.2$ и $K = Zn^{2+} / Mn^{2+} = 0.96$.

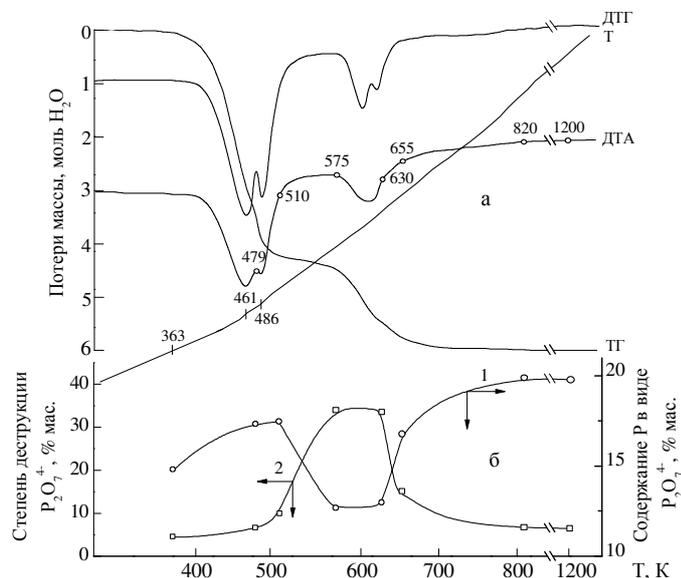
Термические превращения изучали в интервале 298 – 1200 К в условиях динамического режима нагревания (дериватограф Q-1500D, тигли платиновые с крышкой, эталон – свежепрокаленный Al_2O_3 , навеска образца – 100-300 мг, скорость нагревания 5 град/мин, точность определения температуры $\pm 5^\circ C$). Продукты термообработки, полученные при температурах, соответствующих тепловым эффектам на кривых ДТА и ДТГ, анализировали, используя, аналогично [5,6], комплекс методов анализа: химический, рентгенофазовый, ИК-спектроскопию. Анионный состав продуктов обезвоживания устанавливали с помощью количественной хроматографии на бумаге.

Для идентификации твердой фазы и изучения дифосфатов использовали метод рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-4-М, Cu K_{α} , 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 бромида; спектроскопия комбинационного рассеивания – спектрометр ДФС-52, диапазон частот 200 – 1700 cm^{-1}).

Результаты и обсуждение

Согласно результатам термоаналитических исследований, дифосфат цинка-марганца(II) состава $ZnMnP_2O_7 \cdot 5H_2O$ устойчивый при нагревании на воздухе со скоростью 5 град/мин до 360 К. Дальнейшее повышение температуры

термообработки сопровождается его обезвоживанием, которое регистрируется на термогравиметрической кривой (ТГ) двумя четкими ступенями потери массы в интервалах 363 – 510 К и 575 – 655 К (фиг. 1).

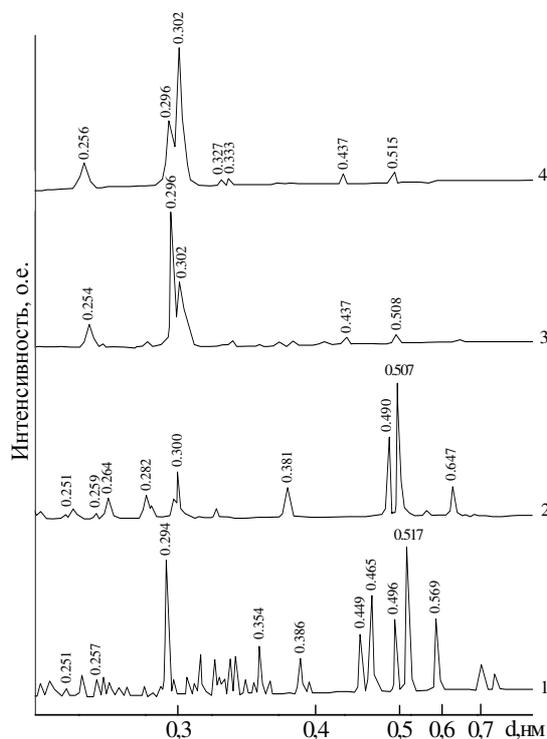


Фиг. 1. Результаты комплексного исследования термообработки $ZnMnP_2O_7 \cdot 5H_2O$: а – кривые термического анализа в условиях динамического режима нагревания; б – температурная зависимость содержания дифосфата в продуктах термообработки (1) и степени его деструкции (2); —○— – место отбора проб образца для анализа.

Первая стадия на кривой ДТА описывается двумя частично наложенными друг на друга эндотермическими эффектами, которые подчеркивают влияние второго катиона (марганца) на координационно связанную воду. В области первого из них (363 – 479 К, максимум процесса при 461 К) удаляется 3.54 моль H_2O , второй эффект (479 – 510 К, максимум при 486 К) соответствует удалению 0.69 моль H_2O . Вторая стадия обезвоживания регистрируется на кривой ДТА довольно широким эндотермическим эффектом неправильной формы (575 – 655 К), который, учитывая характер кривой ДТГ, является результатом практически полного наложения двух тепловых эффектов. Суммарные потери массы на второй стадии отвечают 1.45 моль

H₂O. Остаточное количество воды (0.32 моль) удаляется в интервале 655 – 820 К.

Результаты комплексного исследования продуктов частичного обезвоживания ZnMnP₂O₇·5H₂O показали, что при нагревании его до 479 и 510 К кристаллическая структура дифосфата не разрушается. Удаление воды происходит по молекулярному механизму с образованием дифосфата меньшей гидратности – ZnMnP₂O₇·2H₂O (рис. 2), идентифицированного по известным рентгенометрическим и спектроскопическим данным [6-8]. Качественный состав продуктов обезвоживания, полученных в этом температурном интервале, сохраняется. Изменения касаются количественных соотношений дифосфатов разной гидратности. При 479 К преобладает пентагидрат ZnMnP₂O₇·5H₂O, дигидрат присутствует в значительно меньшем количестве. По мере удаления воды (суммарные потери массы при 510 К составляют 4.23 моль H₂O) содержание дигидрата Zn_{2.0}Mn_{1.0}P₂O₇·2H₂O становится доминирующим, пентагидрат фиксируется лишь в качестве примесной фазы.

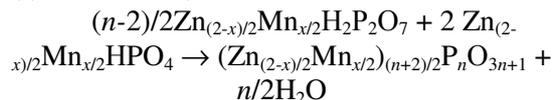


Фиг. 2. Рентгенограммы продуктов термообработки ZnMnP₂O₇·5H₂O, полученных при 363 (1), 510 (2), 655 (3), 820 – 1200 (4) К

В ИК спектрах образование дигидрата регистрируется уменьшением количества и интенсивности полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям OH-групп (с 6 до 2) и деформационным колебаниям молекул воды δ(H₂O). Изменения наблюдаются и в области колебаний анионной подрешетки: полоса ν_{as}(POP) 923 см⁻¹ смещается в высокочастотную область спектра, плечо ν_{as}(POP) 881 см⁻¹ и полоса 825 см⁻¹ превращаются в плечо 814 см⁻¹, полоса ν_s(POP) 738 см⁻¹ расщепляется на две 782 и 723 см⁻¹. Появление дополнительных полос в области диагностических частот P₂O₇-групп характеризует неэквивалентность ионов P₂O₇⁴⁻, присутствующих в продуктах термолиза.

Дальнейшее нагревание частично обезвоженного дифосфата до 575 К сопровождается незначительной потерей массы (0.32 моль H₂O) и появлением рентгеноаморфной твердой фазы. По данным хроматографического анализа, содержание дифосфата в продуктах термолиза уменьшается до 12.7 мас.%, монофосфатов – увеличивается до 6.1 мас.% (табл.). Это дает основание предположить, что аморфизация твердой фазы является следствием термической деструкции дифосфатного аниона, которая, согласно [9], связана с гидролитическим разрушением связей P – O – P по схеме: P₂O₇⁴⁻ + H₂O → P₂O₇.

Наряду с деструкцией дифосфатного аниона начинаются процессы анионной конденсации. Наличие в продуктах обезвоживания ZnMnP₂O₇·5H₂O, полученных при нагревании его 575 К, полифосфатов со степенью поликонденсации (n) 3 – 4 (табл.) свидетельствует о том, что кристаллогидратная вода, связанная более прочными H-связями, принимает участие во внутримолекулярном гидролизе соли с образованием групп типа P – OH и M – OH. Дальнейшее термическое превращение протонированных групп по механизму поликонденсации можно представить общей схемой:



Таблица

Анионный состав продуктов термообработки $ZnMnP_2O_7 \cdot 5H_2O$

Т, К	Потери массы, моль H_2O	$P_{\text{общ.}}$, мас. %	Содержание фосфора, мас.%, в виде						
			моно-	ди-	три-	тетра-	пента-	гекса-	гепта- фосфата
363	-	15.53	0.7*	14.8	-	-	-	-	-
479	3.54	18.48	1.2*	17.3	-	-	-	-	-
510	4.23	19.19	1.9	17.3	-	-	-	-	-
575	4.55	19.54	6.1	12.7	0.5	0.2	-	-	-
630	5.45	20.59	5.6	13.0	1.1	0.4	0.3	<0.1	<0.1
655	5.68	20.88	3.1	16.9	0.8	-	-	-	-
820- 1200	6.00	21.30	1.4*	19.9	-	-	-	-	-

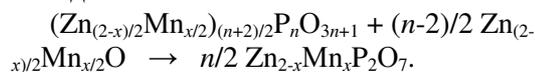
* Результат гидролиза дифосфата во время подготовки образца к анализу

Наиболее сложные структурные превращения происходят на третьей стадии потери массы $ZnMnP_2O_7 \cdot 5H_2O$ (575 – 655 К). Продукты частичного обезвоживания, полученные при 630 К, полностью рентгеноаморфны и содержат высококонденсированные фосфаты, степень поликонденсации которых достигает 7 (табл.). Сравнительный анализ количественных соотношений полифосфатных анионов свидетельствует о том, что в интервале 575 – 630 К углубляются процессы анионной конденсации.

Удаление последующих 0.23 моль H_2O (630 – 655 К) сопровождается упрощением анионного состава продуктов обезвоживания: отсутствуют конденсированные фосфаты с $n = 4 \div 7$, количество моно- и трифосфата уменьшается (до 3.1, 0.8 мас.%, соответственно), увеличивается содержание дифосфата (табл.). На рентгенограмме продуктов, полученных при 655 К (рис. 2), фиксируется кристаллическая фаза $ZnMnP_2O_7$, дифракционные отражения которой аналогичны известным для $Mn_2P_2O_7$ [6]. В ИК спектре

полученного образца образование безводного дифосфата регистрируется появлением полос поглощения, характерных для $Mn_2P_2O_7$ [6,8].

Согласно полученным данным, формирование кристаллической структуры безводного $ZnMnP_2O_7$ является следствием твердофазного взаимодействия промежуточно образующихся конденсированных фосфатов и оксида:



Кристаллизация $ZnMnP_2O_7$ завершается при 820 К – температуре полного обезвоживания $ZnMnP_2O_7 \cdot 5H_2O$ (рис. 2). В ИК спектре кристаллического $ZnMnP_2O_7$ улучшается разрешение полос, которое происходит на фоне полного сохранения характера спектра поглощения. Полученные ИК спектроскопические характеристики $ZnMnP_2O_7$ свидетельствуют о том, что дифосфатный анион в его структуре имеет нецентросимметричное строение. Величина угла POP не превышает 160° , на что указывает высокая частота и интенсивность полосы $\nu_s(\text{POP})$ [10].

Кристаллизуется $ZnMnP_2O_7$ в моноклинной сингонии (пр. гр. $P2_1/c$, $Z = 2$) с параметрами



элементарной ячейки, нм: $a = 0.7020$ (2), $b = 0.8371$ (4), $c = 0.9032$ (3), $\beta = 113.9$ (19), $V = 0.485$ (5) nm^3 .

Установленная последовательность термических твердофазных превращений сохраняется при изменении состава цинк-марганец(II) дифосфатов $\text{ZnMnP}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в пределах $0 < x \leq 1.00$. Влияние природы катиона сказывается (при прочих равных условиях обезвоживания) на температурных режимах образования частично и полностью обезвоженных дифосфатов, увеличивая их на 5 – 15 град. при увеличении значения x с 0 до 1.00.

Заклучение

Исследовано поведение при термообработке цинк-марганец(II) дифосфатов пентагидратов состава $\text{Zn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 1.0$). Установлено, что они устойчивы при нагревании на воздухе со скоростью 5 град/мин до 360 К. Дальнейшее повышение температуры термообработки приводит к их обезвоживанию, которое реализуется в две основные стадии в интервалах 363 – 510 К и 575 – 655 К. Комплексным исследованием состава продуктов частичного и полного обезвоживания установлена последовательность термических превращений $\text{Zn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 1.0$). Показано, что конечным продуктом их термообработки являются безводные дифосфаты состава $\text{Zn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7$ ($0 < x \leq 1.0$). Образуются они одновременно по двум направлениям. Согласно первому из них, до 74 – 68% $\text{Zn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7$ ($0 < x \leq 1.0$) образуется в результате термической дегидратации исходного кристаллогидрата. Второе направление предусматривает образование до 26 – 32% $\text{Zn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7$ в результате твердофазного взаимодействия конденсированных фосфатов и оксидов, образующихся на промежуточных стадиях обезвоживания.

Литература

- [1] Химия пищевых продуктов / Дамодаран Ш., Паркин К.Л., Феннема О.Р. (ред.-сост.). – Перев. с англ. – СПб.: ИД “Профессия”, 2012. – 1040 с.
- [2] Пищевая химии / Нечаев А.П., Траубенберг С.Е., Кочеткова А.А. и др.; под ред. А.П. Нечаева. – СПб.: ГИОРД, 2012. – 672 с.
- [3] Федичкина Н.В., Кирпичникова И.В. Обогащение продуктов питания минеральными веществами // Хранение и переработка сельскохозяйственного сырья. – 2003. – №4. – С.91–93.
- [4] Антрапцева Н.М., Солод Н.В., Била Г.М., Леонова Б.И. Физико-химические характеристики процесса и продуктов совместного осаждения дифосфатов марганца(II) и цинка // University of food technologies – Plovdiv. Scientific works. UFT Academic Publishing House. – Plovdiv, 2013. – V. LX. – P. 600-608.
- [5] Антрапцева Н.М., Ткачева Н.В. Синтез и термические свойства $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ // Журн. прикладной химии. – 2009. – Т. 82, № 7. – С. 1153-1159.
- [6] Антрапцева Н.М., Ткачева Н.В. Твердофазні перетворення $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ // Украинский химический журнал. – 2007. – Т. 73, № 10. – С. 104–111.
- [7]. Powder Diffraction File. JCPDS. Published by International Centre for Diffraction Data. Swarthmore, USA. 1986. k. 79–0825.
- [8] Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Конденсированные фосфаты/Р.Я. Мельникова, В.В. Печковский, Е.Д. Дзюба, И.Е. Малашонок. М.: Наука, 1985. – 240 с.
- [9] Продан Е.А. Павлюченко М.М., Продан С.А. Закономерности топохимических реакций. Минск: Наука и техника, 1976. – 264 с.
- [10] Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Л.: Наука, 1968. – 347 с.