



## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ДЕГИДРАТАЦИЯ ЦИНК-МАНГАН(II) ФОСФАТОВ ТЕТРАГИДРАТОВ

Антрапцева Н.М.<sup>1</sup>, Била Г.Н.<sup>2</sup>, Турко О.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины,  
Киев, Украина, [aspirant\\_nubipu@ukr.net](mailto:aspirant_nubipu@ukr.net)

<sup>2</sup>Национальный университет пищевых технологий,  
Киев, Украина, [billa2003@mail.ru](mailto:billa2003@mail.ru)

## LOW TEMPERATURE DEHYDRATION OF ZINC-MANGANESE(II) PHOSPHATES TETRAHYDRATES

Antraptseva N.M.<sup>1</sup>, Bila G.N.<sup>2</sup>, Turko O.V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine,  
Kiev, Ukraine, [aspirant\\_nubipu@ukr.net](mailto:aspirant_nubipu@ukr.net)

<sup>2</sup>National University of Food Technologies,  
Kiev, Ukraine, [billa2003@mail.ru](mailto:billa2003@mail.ru)

### Abstract

Behavior at heating of zinc-manganese(II) phosphates tetrahydrates of general formula  $Zn_{3-x}Mn_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  ( $0 < x \leq 1.00$ ) are investigated. It was found that their thermal stability correlate with the energy state of water molecules and has maximum in the phosphate with composition  $Zn_2Mn(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ . Products of partial and complete dehydration of  $Zn_{3-x}Mn_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  are investigated. The temperature intervals of their education and thermal stability are determinated. Influence on them of heating speed and nature of cation is rotined. Sequence of thermal solidphase transformations, that accompany of  $Zn_{3-x}Mn_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  dehydration are adduced.

**Keywords:** phosphates of zinc-manganese(II), dehydration conditions, thermal stability.

### Введение

Большинство технологических процессов получения продуктов питания связано с температурной обработкой. При этом изменяются свойства не только исходного сырья, но биологически активных веществ, которыми обогащают продукты питания для повышения их пищевой ценности. Известно, например, использование в качестве таких добавок фосфатов магния, кальция, калия, цинка, марганца и др. [1-3]. Для выбора оптимальных режимов термообработки, обеспечивающих сохранение полезных свойств биологически активных добавок, необходимо знание температурных интервалов их устойчивости, состава и свойств образующихся продуктов.

Относительно цинк-манган(II) фосфатов тетрагидратов состава  $Zn_{3-x}Mn_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$

( $0 < x \leq 1.00$ ) известны работы по исследованию условий их образования [4,5], химической природы [6], структурных особенностей [4]. Авторы [4] описывают их колориметрические характеристики и изменения цветовой гаммы при нагревании. Поведение цинк-манган(II) фосфатов тетрагидратов при термообработке в литературе не описано

Цель настоящей работы – изучить поведение при нагревании цинк-манган(II) фосфатов тетрагидратов, определить состав, температурные интервалы образования и термической стабильности продуктов их частичного и полного обезвоживания.

### Материалы и методы

В качестве основных объектов исследования использовали цинк-манган(II) фосфат состава

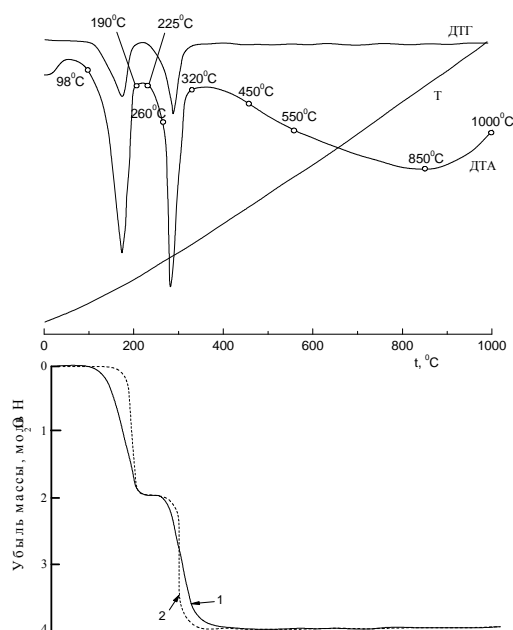
$Zn_2Mn(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ . Получали его взаимодействием фосфорной кислоты (64,13 масс. %  $P_2O_5$ ) с механической смесью гидроксокарбонатов цинка (77,23 мас. %  $ZnO$ ) и марганца (53,87 мас. %  $MnO$ ), аналогично описанному в [5].

Поведение фосфатов при нагревании изучали в интервале температур 25 – 900<sup>0</sup>С в условиях динамического (дериватограф Q-1500D, тигли платиновые с крышкой, эталон – свежепрокаленный  $Al_2O_3$ , навеска образца – 300 мг, скорость нагревания 2,5 град./мин., точность определения температуры  $\pm 5^{\circ}C$ ) и квазиизотермического (лабиринтный тигель, скорость 3.0 град/мин.) режимов нагревания. Продукты термообработки, полученные при температурах, соответствующих тепловым эффектам на кривой ДТА, идентифицировали, используя комплекс методов анализа: химический, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопию. Анионный состав продуктов обезвоживания устанавливали с помощью количественной хроматографии на бумаге, аналогично [7].

ИК спектры записывали при 20<sup>0</sup>С и –190<sup>0</sup>С в диапазоне 400-4000  $cm^{-1}$  на спектрометре Nexus – 470 с Фурье преобразованием и программным обеспечением Omnic. Образцы готовили прессованием фиксированной навески (0,05 мас. %) в матрицу KBr. Кроме того, использовали суспензию фосфата в бутиловом спирте, нанесенную на нейтральную флюоритовую подложку.

### Результаты и обсуждение

Согласно результатам термоаналитического эксперимента, цинк-манган(II) фосфат состава  $Zn_2Mn(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  при нагревании со скоростью 2,5 град/мин. термически устойчив до 98-100<sup>0</sup>С. Его термическую устойчивость можно существенно повысить, используя для термообработки квазиизотермический режим, при котором парциальное давление паров воды над образцом близко к термодинамически равновесному. При этих условиях потери массы у тетрагидрата  $Zn_2Mn(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ , например, начинаются при нагревании до 150-155<sup>0</sup>С, у  $Zn_{2.5}Mn_{0.5}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  – до 140-145<sup>0</sup>С (рис.1).



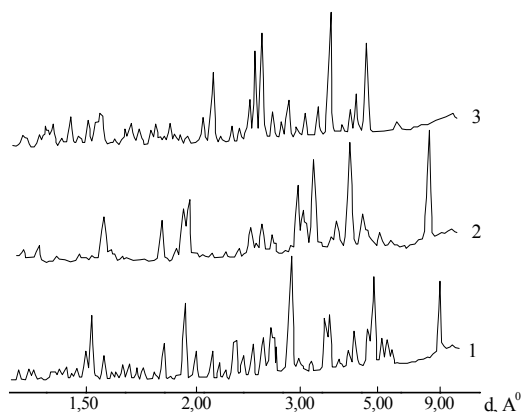
**Рис. 1. Кривые дифференциального термического анализа  $Zn_2Mn(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ : 1 – в динамическом (скорость нагревания 2.5 град/мин.), 2 – квазиизотермическом режимах нагревания. -o- – место отбора проб образца для анализа.**

Повышение температуры термообработки  $Zn_2Mn(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  выше 98-100<sup>0</sup>С описывается на кривых ДТА и ДТГ глубоким эндотермическим эффектом в интервале 98-190<sup>0</sup>С с максимумом скорости процесса при 160<sup>0</sup>С. Потери массы образцом в области этого теплового эффекта соответствуют удалению двух молекул воды.

При нагревании  $Zn_2Mn(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  в динамическом режиме до 225<sup>0</sup>С начинается вторая стадия дегидратации. Она характеризуется эндотермическим эффектом в интервале 225-320<sup>0</sup>С и соответствует удалению очередных двух молекул воды. При температурах выше 320<sup>0</sup>С потери массы образцом практически заканчиваются.

Рентгенофазовый анализ образцов, полученных на каждой стадии дегидратации, показал, что продукт, образующийся при 190<sup>0</sup>С, идентифицирован как дигидрат состава  $Zn_2Mn(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  (рис.2). Его рентгенометрические и ИК-спектроскопические характеристики (табл.1) соответствуют

известным для изоструктурного  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  [8,9].



**Рис. 2. Рентгенограммы  $Zn_2Mn(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  (1) и продуктов его термообработки, полученных при 190-225<sup>0</sup>С (2) и 320-1000<sup>0</sup>С (3)**

Дигидрат  $Zn_2Mn(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  устойчив при термообработке в интервале 190-225<sup>0</sup>С (рис.1). На рентгенограммах образцов, полученных при

190<sup>0</sup>С и 225<sup>0</sup>С, отмечается полное совпадение дифракционных максимумов. Несколько большая их интенсивность у  $Zn_2Mn(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ , полученного при 225<sup>0</sup>С, свидетельствует о его более совершенной структуре (рис.2).

Спектр образца, полученного при нагревании  $Zn_2Mn(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  до 225<sup>0</sup>С, также полностью аналогичен предыдущему (табл.). Два максимума поглощения, регистрируемые при 20<sup>0</sup>С в области  $\nu(OH)$ , при -190<sup>0</sup>С не разделяются. Это свидетельствует о том, что в интервале 190-225<sup>0</sup>С происходит удаление двух наименее прочно связанных молекул воды, которое сопровождается перестройкой системы Н-связей в структуре кристаллогидрата. Расчет энергии водородных связей, реализуемых в его структуре, свидетельствует о том, что две оставшиеся молекулы воды, участвуют в образовании системы достаточно прочных водородных связей (порядка 20-35 кДж/моль), отличных от Н-связей в структуре исходного тетрагидрата.

*Таблица*

**Волновые числа ( $см^{-1}$ ) максимумов полос поглощения в ИК спектрах  $Zn_2Mn(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  и продуктов его термообработки**

25-98 <sup>0</sup> С	190 - 225 <sup>0</sup> С		320-850 <sup>0</sup> С	Отнесение полос поглощения
	20 <sup>0</sup> С	-190 <sup>0</sup> С		
3550	3440 с	3440 с.	-	$\nu(OH)(OD)$
3260 с. ш.*	3190 с	3190 пл.	-	
1625 с	1600 ср.	1600 ср.	-	$\delta(H_2O)$
1080 с.	1080 с.	1080 с.	1060 ср.	$\nu_3(PO_4)$
1060 с.	-	-	-	
-	-	-	1030 сл.	
1015 сл.	1010 пл.	1010 пл.	1010 сл.	
1000 с.	1000 с.	1000 с.	-	$\nu_1(PO_4)$
940 с.	940 с.	940 с.	950 с.	
750 пл.	750 пл.	750 ср.	-	
625 с.	625 ср.	625 сл.	-	$\rho(OH)(OD)$
630 с.	630 с.	630 с.	630 ср.	$\nu_4(PO_4)$
570 ср.	600 пл	600 пл.	590 с.	
-	-	550 пл.	550 ср.	
500 пл.	500 пл.	500 пл.	500 пл.	$\nu_2(PO_4)$
-	780 пл.	480 пл.	440 ср.	

\* с. – сильна, ср. – средняя, пл. – плече, ш – широка.



Дальнейшее повышение температуры термообработки  $Zn_2Mn(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  до 225-320<sup>0</sup>C (вторая стадия дегидратации) регистрируется на кривых ДТА и ДТГ глубоким и сложным эндотермическим эффектом, который состоит из двух практически наложенных друг на друга эндотермических эффектов с максимумами скоростей процессов при 260 и 290<sup>0</sup>C. Суммарные потери массы образцом в области этого эффекта соответствуют удалению двух молекул воды. Обезвоживание  $Zn_2Mn(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  в квазиизотермическом режиме также описывается одной ступенью потери массы при 305<sup>0</sup>C, характеризуя совместное удаление двух молекул  $H_2O$  (рис.1).

Объяснение установленного факта следует из рассмотрения структурных особенностей  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  [10] и изоструктурного с ним  $Zn_2Mn(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ . В структуре тетрагидратов присутствуют два кристаллографически неэквивалентных вида координационно связанных молекул воды. Межатомные расстояния между катионом и Оксигеном молекул воды в координационном полиэдре, определенные с учетом участия ОН-групп молекул воды в образовании водородных связей, реализуемых в структуре, различны. Они составляют 0.2099 нм ( $H_2O - I$ ) и 0.2116 нм ( $H_2O - II$ ) для молекул воды, занимающих противоположные вершины в октаэдре (транс-положение) и 0.2159 нм для молекул ( $H_2O - III$ ), расположенных в вершинах общего ребра октаэдра (цис-положение). Длины связей двух молекул воды ( $H_2O - III$ ) с катионом на 2-3% больше, чем  $H_2O - I$  и  $H_2O - II$ . Это дает основание предположить их отдельное попарное удаление при нагревании. Причем, в первую очередь, будет выделяться наиболее слабо связанная с катионом вода, т.е. две молекулы  $H_2O - III$ . Что и наблюдается на первой стадии дегидратации  $Zn_2Mn(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  в интервале 98-190<sup>0</sup>C.

Длина связей катиона с молекулами  $H_2O - I$  и  $H_2O - II$  мало отличается (на 0.78%). Кроме того, вторая стадия дегидратации характеризует обезвоживание дигидрата, в структуре которого вследствие перераспределения Н-связей после удаления первых двух молекул  $H_2O$  значения длин связей катиона с  $H_2O - I$  и  $H_2O - II$  изменились и,

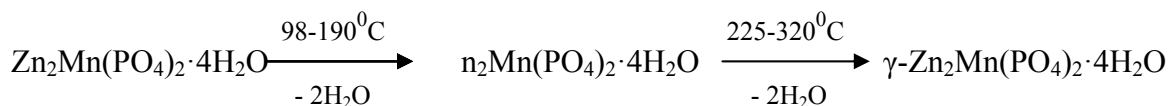
судя по ИК спектрам, сблизилась. Это усложняет отдельное удаление каждой из оставшихся молекул воды и приводит к практически полному наложению двух эндотермических эффектов, характеризующих эти процессы на второй стадии дегидратации  $Zn_2Mn(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  (рис. 1).

Потери массы образцом практически заканчиваются при нагревании выше 320<sup>0</sup>C. Незначительные изменения, связанные с удалением последних количеств воды, наблюдаются при нагревании до 400-450<sup>0</sup>C. При дальнейшем повышении температуры до 1000<sup>0</sup>C потери массы на кривой ТГ отсутствуют (рис. 1).

В ИК спектрах термические превращения, происходящие на второй стадии обезвоживания  $Zn_2Mn(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  (225-320<sup>0</sup>C), регистрируются значительными изменениями во всем спектральном диапазоне (табл.). Полосы поглощения, характеризующие колебания молекул воды, практически отсутствуют. Конфигурация полос поглощения в области колебаний аниона заметно меняется. Еще больше сужается спектральный диапазон основных полос поглощения, а появление новой интенсивной полосы, относящейся к антисимметричным деформационным трижды вырожденным колебаниям, свидетельствует о значительной деформации фосфатных тетраэдров, взаимодействия которых между собой ослаблены отсутствием водородных связей (эффект корреляционного поля минимальный).

ИК спектр обезвоженного при 850<sup>0</sup>C  $Zn_2Mn(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  аналогичен спектру образца, полученного нагреванием его до 320<sup>0</sup>C (табл.). Четкое расщепление полос поглощения и увеличение их интенсивности – свидетельство более совершенной структуры обезвоженного фосфата. Полученные данные дополняют результаты рентгенофазового анализа продуктов дегидратации  $Zn_2Mn(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ , согласно которым полностью обезвоженный фосфат идентифицирован как  $\gamma-Zn_2Mn(PO_4)_2$  (моноклинная сингония, пр.гр. Р 2<sub>1</sub>/n). Он стойкий при нагревании в интервале 320-1000<sup>0</sup>C.

Таким образом, термообработка цинк-манган(II) фосфата состава  $Zn_2Mn(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  сопровождается термическими твердофазными превращениями, последовательность которых можно представить общей схемой:





Указанные температурные интервалы соответствуют термообработке  $Zn_2Mn(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  со скоростью нагревания 2.5 град/мин. Изменение скорости приводит к смещению температурных интервалов образования и термической стабильности продуктов частичного и полного обезвоживания. Так, при скорости нагревания 0.6 град/мин.  $Zn_2Mn(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  устойчив до 80<sup>0</sup>С. В интервале 80-210<sup>0</sup>С (первая стадия удаления воды) образуется фосфат меньшей гидратности –  $Zn_2Mn(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ . Дигидрат, образующийся при 210<sup>0</sup>С, стойкий в интервале 210-235<sup>0</sup>С и теряет 2 молекулы воды с образованием полностью обезвоженного  $\gamma-Zn_2Mn(PO_4)_2$  при нагревании до 310<sup>0</sup>С. При скорости нагревания 10.0 град/мин. образование  $Zn_2Mn(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  и  $\gamma-Zn_2Mn(PO_4)_2$  регистрируется при 120-255<sup>0</sup>С и 280-370<sup>0</sup>С соответственно. Общие закономерности процесса при этом сохраняются.

Приведенная схема обезвоживания  $Zn_2Mn(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  корректна для цинк-манган(II) фосфатов общей формулы  $Zn_{3-x}Mn_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  ( $0 < x \leq 1.00$ ) разного состава. Влияние природы катиона проявляется в температурных интервалах устойчивости, как исходных кристаллогидратов, так и продуктов их частичного и полного обезвоживания. Они, как было установлено, максимальны для фосфатов  $Zn_{3-x}Mn_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  ( $0 < x \leq 1.00$ ) с большим содержанием мангану(II), что обусловлено энергетическим состоянием молекул воды в их кристаллических структурах.

### Заключение

Изучено поведение при нагревании цинк-манган(II) фосфатов тетрагидратов общей формулы  $Zn_{3-x}Mn_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  ( $0 < x \leq 1.00$ ). На примере фосфата состава  $Zn_2Mn(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ , установлено, что он термически стабилен при нагревании до 98-100<sup>0</sup>С. Дальнейшее повышение температуры сопровождается попарным удалением в две стадии четырех молекул

кристаллогидратной воды. Продукты частичного и полного обезвоживания идентифицированы как дигидрат состава  $Zn_2Mn(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  и безводный  $\gamma-Zn_2Mn(PO_4)_2$ . Определены температурные интервалы их образования и термической стабильности. Показано влияние на них скорости нагревания и природы катиона. Предложена общая схема процесса.

### 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] Полянская И.С. Нано-, микро-, милли- и макроэлементы в функциональных продуктах // Технологии и продукты здорового питания. Материалы международной конференции, июнь 2005. – М.: МГУПП. – С.175–182.
- [3] Федичкина Н.В., Кирпичникова И.В. Обогащение продуктов питания минеральными веществами // Хранение и переработка сельскохозяйственного сырья. – 2003. – №4. – С.91–93.
- [4] Robertson L. Etude de pigments thermochromes autour du cobalt II. Material chemistry. – Universite Sciences et Technologies. , Bordeaux I, 2010. – 217 p. [ in French].
- [5] Антрапцева Н.М., Турко О.В. Патент України 84621. Опубл. 25.10.2013, Бюл. № 20.
- [6] Антрапцева Н.М., Щегров Л.Н. О природе двойных трехзамещенных ортофосфатов цинка-кобальта // Журн. неорганической химии. – 1983. – Т. 28, №. 11. – С.2818-2823
- [7] Антрапцева Н.М., Ткачева Н.В. Синтез и термические свойства  $Co_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$  // Журн. прикладной химии. – 2009. – Т. 82, № 7. – С. 1153-1159.
- [8]. Powder Diffraction File. JCPDS. Published by International Centre for Diffraction Data. Swarthmore, USA. 1986. к. 79–0825.
- [9] Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Ортофосфаты /В.В. Печковский, Р.Я. Мельникова, Е.Д. Дзюба и др. – Минск: Наука, 1981. – 247с.
- [10] Whitaker A.. The crystal structure of hopeite  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  // Acta Crystallogr. – 1975. – В. 31, № 8 – Р. 2026-2035.