

УДК 546.185.712:543.226

ТЕРМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ І ПРОДУКТІВ ЙОГО ЗНЕВОДНЕННЯ

Н.М. Антрапцева, доктор хімічних наук

Н.В. Солод, кандидат хімічних наук

Національний університет біоресурсів і природокористування України

Встановлено послідовність термічних твердофазних перетворень, що супроводжують термоліз $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Ідентифіковано склад продуктів його часткового і повного зневоднення, визначено температурні інтервали їх утворення і термічної стабільності. Показано, що кінцевий продукт термолізу – циклотетрафосфат $Mn_2P_4O_{12}$ (моноклінна сингонія, пр. гр. $C2/c$, $Z = 4$; $a = 1,2084$, $b = 0,8471$, $c = 1,0171$ нм; $\beta = 119,29^\circ$) утворюється одночасно за двома напрямками. Перший з них передбачає термічну дегідратацію протонованих конденсованих фосфатів (до 65%). Відповідно до другого напрямку, до 35% $Mn_2P_4O_{12}$ утворюється внаслідок твердофазної взаємодії продуктів часткового зневоднення (поліфосфатних кислот і середніх олігофосфатів). Запропоновано загальну схему термічних твердофазних перетворень $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

Вступ. Гідратовані манган(II) дигідрогенфосфати і продукти їх зневоднення широко використовують в якості основи різноманітних неорганічних матеріалів: каталізаторів органічного синтезу, термофосфатних декоративних покриттів, інгібіторів корозії тощо [1–3]. Для створення нових матеріалів із заданим комплексом експлуатаційних характеристик необхідним є знання послідовності термічних перетворень, що супроводжують термообробку гідратованих солей, складу, температурних інтервалів утворення і термічної стабільності продуктів їх часткового і повного зневоднення.

Термічні властивості манган(II) дигідрогенфосфату тетрагідрату – $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ – розглядалися лише в роботі [4], яка присвячена, в основному, дослідженню його структури. Інтерпретація кривих термічного аналізу в

ній, виконана на основі кристалічних продуктів зневоднення, не враховує склад рентгеноаморфних висококонденсованих фосфатів. Такий методичний підхід призводить до спрощеної схеми термічних перетворень, яка не відображує реальні процеси, що відбуваються під час термообробки кристалогідрату. Про це свідчать дослідження термолізу іншого манган(II) дигідрогенфосфату – дигідрату $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ [5]. Відповідно до одержаних результатів, його термообробка супроводжується складними твердофазними перетвореннями, включаючи повну аморфізацію продуктів часткового зневоднення і виділення вільної фосфатної кислоти, їх аніонну конденсацію і подальшу взаємодію з утворенням безводного циклотетрафосфату. Враховуючи, що перебіг цих процесів відбувається за участю кристалізаційної води [2,3], то під час зне-



воднення тетрагідрату $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ можуть відбуватися ще більш складні фізико-хімічні та структурні твердофазні перетворення. Відомості про систематичні дослідження термолізу $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в літературі відсутні.

Мета даної роботи – дослідити термічні властивості $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, склад, температурні інтервали утворення і термічної стабільності продуктів його часткового і повного зневоднення, встановити послідовність термічних твердофазних перетворень.

Методика експерименту.

$\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ отримували взаємодією манган(II) гідроксокарбонату з 60–80% розчином H_3PO_4 за рН 0,8–1,1 і 30–40°C аналогічно описаному в [6].

Термічні властивості досліджували в інтервалі температур 25–700°C в умовах динамічного режиму нагрівання (дериватограф Q-1500 D, тигли платинові з кришкою, еталон – свіжепрокалений Al_2O_3 , наважка зразка – 300 мг, швидкість нагрівання 2,5 град/хв, точність визначення температури – 5°C). Продукти термообробки, отримані за температур, що відповідають тепловим ефектам на кривій ДТА, ідентифікували, використовуючи, аналогічно [7], комплекс методів аналізу: хімічний, рентгенофазовий (ДРОН-4М, з'єднаний з обчислювальним комплексом на базі ЕОМ типу ІВМ РС/АТ 486, Fe К α , внутрішній стандарт NaCl), ІЧ-спектроскопію (Nexus – 470, пресування фіксованої наважки зразку в матрицю KBr). Аніонний склад продуктів часткового і повного зневоднення визначали за допомогою кількісної хроматографії на папері, вміст фосфатних кислот – гравіметричним хінолінмолібдатним методом після екстракції осушеним ацетоном.

Результати та їх обговорення.

Відповідно до результатів диференціально-термічного аналізу, $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ стійкий при нагріванні на повітрі зі швид-

кістю 2,5 град/хв до 50°C. Подальше підвищення температури супроводжується втратою маси, яка на термогравіметричній кривій (ТГ) реєструється чотирма доволі чіткими ступенями в інтервалах 50–110°C, 110–160°C, 160–220°C і 275–335°C (рис. 1). На кривих ДТА і ДТГ перша стадія дегідратації реєструється трьома частково накладеними один на одного ендотермічними ефектами з максимумами при 60, 80 і 100°C. Друга і третя стадії зневоднення описуються чіткими ендотермічними ефектами з максимумами при 120 і 180°C. На четвертій стадії ендотермічному ефекту з максимумом при 310°C передує частково накладений на нього екзотермічний ефект (максимум при 295°C), який фіксується одночасно з втратою 0,4 моль H_2O . Остаточна кількість води (0,19 моль) видаляється при нагріванні до 470°C.

Результати комплексного аналізу продуктів часткового зневоднення, одержаних на кожній стадії дегідратації $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, свідчать про їх гетерофазний склад (рис. 1, табл.). Практично одночасно з початком зневоднення крім твердої фази, реєструється рідка – вільна фосфатна кислота, кількість якої під час видалення 1,66 моль H_2O при 105°C становить 1,21% мас. (у перерахунку на P_2O_5). Основним компонентом багатофазного продукту зневоднення $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ на першій стадії є дигідрат – $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ідентифікований за даними рентгенофазового і ІЧ-спектроскопічного аналізів.

ІЧ-спектроскопічні характеристики дигідрату відповідають відомим для $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ синтезованому з водних розчинів [5,8]. На рентгенограмах же, крім дифракційних відображень, притаманних $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, фіксуються рефлекси, які свідчать про утворення ще однієї кристалічної фази – менш протонovanого фосфату складу $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [9].

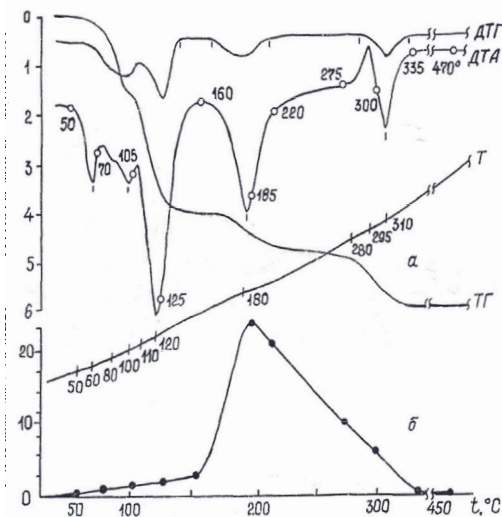


Рис. 1. Результати комплексного дослідження термолізу $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: а – криві термічного аналізу в умовах динамічного режиму нагрівання; б – температурна залежність вмісту в продуктах зневоднення вільних фосфатних кислот; –о– – місце відбору проб зразку для аналізу

Кількість його, судячи з інтенсивності рефлексів, невелика, з чим пов'язані труднощі ідентифікації смуг поглинання аніона HPO_4^{2-} в ІЧ-спектрах. На спектральній кривій, яка є сумарною огинаючою цих двох фаз, реєструються, в основному, коливання структурних груп дигідрофосфату. Смуги поглинання, характеристичні для аніона HPO_4^{2-} і трьох молекул кристалізаційної води, практично повністю перекриваються (рис. 2).

Інтерпретація одержаних даних свідчить про те, що термообробка $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в інтервалі 50–110 °С супроводжується видаленням за молекулярним механізмом двох найменш міцно зв'язаних у його структурі молекул кристалізаційної води. Однак відповідно кривій ТГ, повного їх видалення не відбувається, втрати маси становлять лише 1,7 моль H_2O . Це свідчить про те, що вільна фосфатна кислота, яка утворюється, розчиня-

ється у воді, перешкоджаючи її видаленню. Саме цю уповільнюючу дію відображує перший ендотермічний ефект на кривій ДТА. Ефект з максимумом при 80 °С, скоріш за все, спричинений дифузійними ускладненнями у видаленні парів води, при 100 °С – характеризує завершення першої стадії дегідратації $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ з утворенням $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в якості основного, але не єдиного проміжного продукту. Парціальний тиск парів води в тиглі над зразком створює, відповідно [10], умови для часткової реалізації процесу диспропорціювання аніону з утворенням менш протонованого фосфату і H_3PO_4 за схемою:

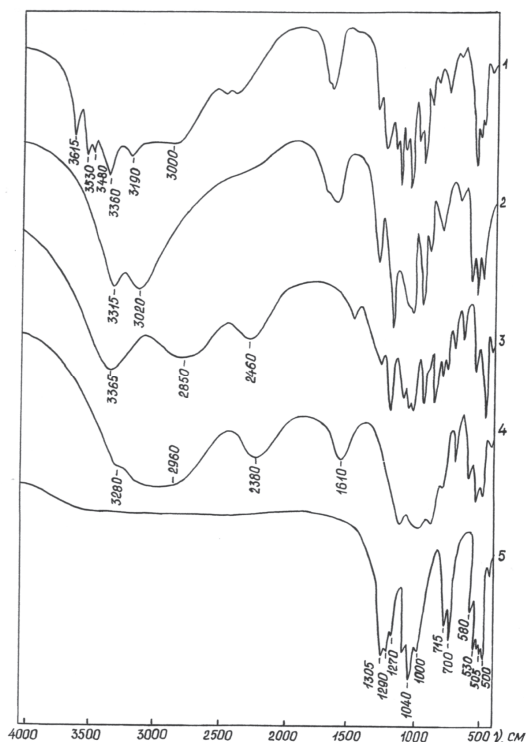


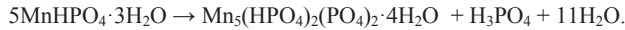
Рис. 2. ІЧ-спектри $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1) і продуктів його термолізу, одержаних при 70–110 (2), 125–160 (3), 185–275 (4), 335–700 °С (5)

Таблиця. Аніонний склад продуктів термолізу $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$

Температура, °С	Втра-ти маси, моль H_2O	P_2O_5 заг., % мас.	Вміст фосфатів (P_2O_5 , % мас.) у вигляді																		
			моно-	ди-	три-	тетра-	цикло-тетра-	пента-	гекса-	гепта-	окта-	нерозділених фосфатів									
70	0,16	$\frac{43,98}{4}$ 0,87	$\frac{44,0}{0,9}$	$\frac{0,0}{0,0}$																	
105	1,66	$\frac{50,20}{1,21}$ 0,0	$\frac{50,2}{1,2}$	$\frac{0,0}{0,0}$																	
125	3,84	$\frac{57,28}{1,94}$ 0,0	$\frac{57,3}{1,9}$	$\frac{0,0}{0,0}$																	
160	3,96	$\frac{57,21}{2,12}$ 0,0	$\frac{57,2}{2,1}$	$\frac{0,0}{0,0}$																	
185	4,55	$\frac{37,03}{24,37}$ 0,0	$\frac{10,4}{10,8}$	$\frac{16,2}{8,2}$	$\frac{4,7}{3,3}$	$\frac{3,8}{2,1}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{1,9}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$
220	4,76	$\frac{40,62}{21,68}$ 0,0	$\frac{5,3}{3,0}$	$\frac{22,1}{9,6}$	$\frac{5,2}{3,4}$	$\frac{3,9}{2,3}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{2,0}{2,0}$	$\frac{1,1}{1,4}$	$\frac{1,1}{0,0}$	$\frac{1,0}{0,0}$	$\frac{1,0}{0,0}$	$\frac{1,0}{0,0}$	$\frac{1,0}{0,0}$	$\frac{1,0}{0,0}$	$\frac{1,0}{0,0}$	$\frac{1,0}{0,0}$	$\frac{1,0}{0,0}$	$\frac{1,0}{0,0}$	$\frac{1,0}{0,0}$
275	5,02	$\frac{53,43}{11,00}$ 0,0	$\frac{2,9}{1,7}$	$\frac{27,3}{3,3}$	$\frac{5,5}{1,9}$	$\frac{4,7}{1,4}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{3,2}{1,1}$	$\frac{3,2}{0,9}$	$\frac{3,2}{0,0}$	$\frac{2,6}{0,9}$	$\frac{2,6}{0,7}$	$\frac{2,6}{0,0}$	$\frac{2,6}{0,0}$	$\frac{2,6}{0,0}$	$\frac{2,6}{0,0}$	$\frac{2,6}{0,0}$	$\frac{2,6}{0,0}$	$\frac{2,6}{0,0}$	$\frac{2,6}{0,0}$
300	5,41	$\frac{63,16}{6,44}$ 0,0	$\frac{2,6}{0,4}$	$\frac{0,2}{3,8}$	$\frac{4,1}{2,2}$	$\frac{2,4}{0,0}$	$\frac{40,9}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{3,0}{0,0}$	$\frac{3,0}{0,0}$	$\frac{3,0}{0,0}$	$\frac{3,0}{0,0}$	$\frac{3,0}{0,0}$	$\frac{3,0}{0,0}$	$\frac{3,0}{0,0}$	$\frac{3,0}{0,0}$	$\frac{3,0}{0,0}$	$\frac{3,0}{0,0}$	$\frac{3,0}{0,0}$	$\frac{3,0}{0,0}$	$\frac{3,0}{0,0}$
335	5,81	$\frac{65,31}{0,22}$ 0,0	$\frac{1,2}{0,2}$	$\frac{1,1}{0,0}$	$\frac{0,7}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{61,3}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$
470	6,00	$\frac{66,45}{0,0}$ 0,0	$\frac{1,7}{0,0}$	$\frac{1,3}{0,0}$	$\frac{0,8}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{62,6}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$	$\frac{0,0}{0,0}$

* У чисельнику наведено вміст P_2O_5 у сольовому компоненті, в знаменнику – у вільних фосфатних кислотах.

Аналогічний за хімізмом процес продовжується і на другій стадії дегідратації вихідного тетрагідрату, яка характеризує видалення води з $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ і $MnHPO_4 \cdot 3H_2O$, що утворюються на першій стадії зневоднення. Вона закінчується утворенням в інтервалі 110–160°C суміші двох кристалічних фаз, основною з яких є



В результаті кількість вільної H_3PO_4 в продуктах часткового термолізу $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ збільшується і при 160°C становить 2,12% P_2O_5 (табл.). Одним з джерел її утворення на другій стадії дегідратації вихідного тетрагідрату, крім того, є процес внутрішньомолекулярного гідролізу, якому, відповідно [2,5], підлягає $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, що утворюється як продукт часткового зневоднення. Конденсації монофосфатного аніона ні в твердій фазі (сольовий компонент), ні в рідкій (кислотний компонент) під час видалення з $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ чотирьох моль кристалізаційної води не відбувається (табл.).

В ІЧ-спектрах ці перетворення особливо наочно реєструються зміною характеру коливань в області $\nu(OH)$ (рис. 2). Смуги 3315 і 3020 cm^{-1} , що відповідають валентним коливанням ОН-груп молекул води в структурі $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, в спектрах зразків, отриманих нагріванням тетрагідрату до 125–160°C, відсутні. Фіксуються три нових широкі смуги поглинання (3365, 2850 і 2460 cm^{-1}), які характеризують коливання різних за енергетичним станом ОН-груп протонованого фосфатного аніона. Характер коливань фосфоркисневого остову практично не змінюється. В області валентних симетричних коливань $\nu_s(O_2PO_2(H_2))$ – частотний

безводний дигідрогенфосфат $Mn(H_2PO_4)_2$, аналогічний отриманому під час видалення двох моль кристалізаційної води з синтезованого $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ [5,8,9]. Друга фаза – фосфат складу $Mn_5(HPO_4)_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ – продукт диспропорціонування гідрогенфосфату за схемою, аналогічною наведеній в [11]:

інтервал 1050–885 cm^{-1} – спостерігається збільшення числа смуг завдяки зняття виродження під час структурної перебудови кристалогідрату в процесі видалення координаційно зв'язаної води. ІЧ-спектр у цілому аналогічний спектру $Mn(H_2PO_4)_2$, отриманому у разі видалення кристалізаційної води з дигідрату $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ [5,8].

Процес аніонної конденсації активно починається на третій стадії термолізу $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$. При 185°C, коли втрати маси відповідають видаленню 4,55 моль H_2O , у складі сольового компонента утворюються конденсовані фосфати з $n = 2 \div 5$, в складі кислотного – поліфосфатні кислоти загальної формули $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$, де $n = 2 \div 4$ (табл.). Ступінь перетворення монофосфатного аніона на поліфосфатний становить 69,2% в твердій фазі і 55,7% у складі вільних фосфатних кислот. Загальний вміст моно- і поліфосфатних кислот в продуктах термолізу $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ на цій стадії зневоднення (під час видалення 0,5–0,7 моль конституційної води) максимальний і становить 24,37% мас. (в перерахунку на P_2O_5). Поліфосфатні кислоти утворюються як внаслідок конденсації H_3PO_4 , що виділяється на першій і другій стадіях, так і через диспропорціонування протонованих конденсованих фосфатів за схемами:





Найбільшою складністю відзначається склад продуктів термолізу, отриманих у разі видалення біля 5 моль H_2O (табл.). При нагріванні $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ до 275°C він представлений сумішшю рентгеноаморфних високомолекулярних олигофосфатів, кількість атомів фосфору в ланцюзі яких змінюється від 3 до 8 і більше, та поліфосфатних кислот з $2 \leq n \leq 7$. Кристалічним є дигідрогендифосфат з домішкою дифосфату, рентгенометричні і ІЧ-спектроскопічні характеристики яких відповідають відомим для $\text{MnH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ і $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [5,9,12]. Загальний вміст P_2O_5 в сольовому компоненті збільшується до 53,4% мас., в кислотному – зменшується до 11% мас., характеризуючи взаємодії, що реалізуються між ними. Ступінь перетворення монофосфатного аніона в сольовому компоненті досягає 94,6%, у кислотному – 84,5%.

ІЧ-спектр продуктів термолізу $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, одержаних в інтервалі $185\text{--}275^\circ\text{C}$ носить дифузний характер (рис. 2). Розширення смуг поглинання, мала їх інтенсивність і вирішення односторонньо вказують на наявність великої кількості аморфної фази, в якій, судячи по спрощенню спектрального набору смуг, присутні полімерні ланцюги з виродженим характером коливань. Коливання, що характеризують присутність протонуваних ди- і поліфосфатних аніонів, моно- і поліфосфатних кислот, реєструються у вигляді трьох широких смуг в області $\nu(\text{OH})$, смуги 1610 см^{-1} і смуг, які співвідносяться з деформаційними коливаннями POH (площинними – 1200 см^{-1} і позаплощинними – 880 см^{-1}).

Подальше нагрівання $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ до 300°C супроводжується спрощенням аніонного складу продуктів термолізу та зменшенням кількості поліфосфатних кислот, вказуючи на їх безпосередню участь в утворенні нового фосфату з кільцевою будовою аніона (табл.). Вміст його при 300°C стано-

вить 64,8% від загальної кількості фосфатів (35,4% – конденсовані фосфати з лінійною будовою аніона) і збільшується до 96% при нагріванні $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ до 335°C . Про початок кристалізації кінцевого продукту термолізу, ідентифікованого як циклотетрафосфат складу $\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, свідчить екзотермічний ефект з максимумом при 295°C . Завершується формування кристалічної структури циклотетрафосфату з характеристиками, відомими для $\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ [5,9,12], при 335°C – температурі практично повного зневоднення вихідного тетрагідрату (табл., рис. 2). Подальше його нагрівання до 470°C супроводжується видаленням останніх 0,19 моль H_2O і призводить до збільшення інтенсивності дифракційних відображень на рентгенограмах циклотетрафосфату, характеризуючи вдосконалення його кристалічної структури і термічну стійкість в інтервалі $335\text{--}700^\circ\text{C}$.

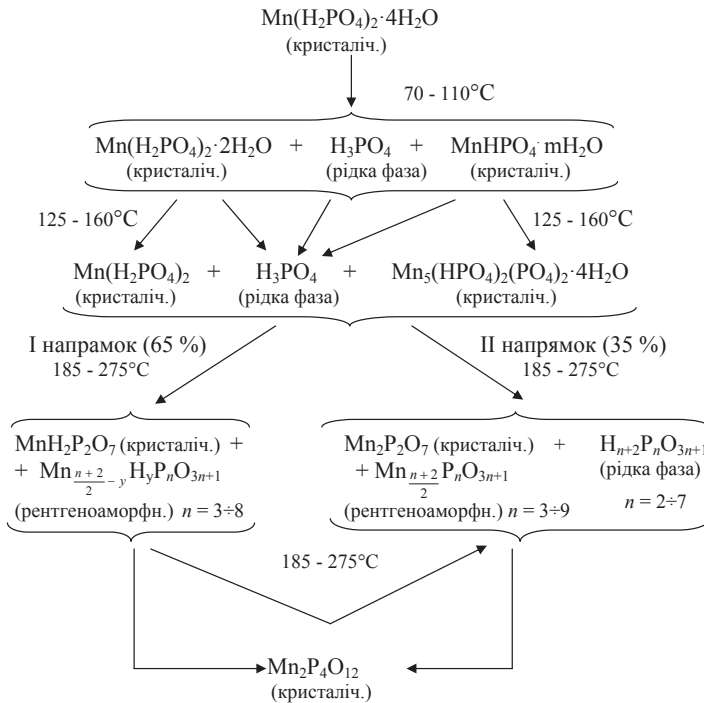
Кристалізується $\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ в моноклінній сингонії (пр. гр. $\text{C}2/c$, $Z = 4$) з параметрами елементарної комірки, нм: $a = 1,2084$, $b = 0,8471$, $c = 1,0171$; $\beta = 119,29^\circ$.

Узагальнюючи отримані дані, склад проміжних і кінцевого продукту термообробки $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, температурні інтервали їх утворення і термічної стабільності, а також послідовність фізико-хімічних і структурних перетворень, що супроводжують утворення $\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, можна подати загальною схемою, зображеною нижче.

Висновки

Досліджено термічні властивості $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ і продуктів його зневоднення. Встановлено, що він стійкий при нагріванні на повітрі зі швидкістю $2,5$ град/хв до 50°C . Подальше підвищення температури призводить до втрати маси, яка відбувається в чотири основні стадії.

Визначено склад, температурні інтервали утворення і термічної стабільності продуктів часткового і повного зневоднення $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.



Показано, що кристалізація кінцевого продукту – циклотетрафосфату $\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ – практично завершується при 335°C – температурі практично повного зневоднення тетрагідрату. Подальше нагрівання в інтервалі $335\text{-}700^\circ\text{C}$ супроводжується вдосконаленням кристалічної структури $\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, характеризуючи його термічну стійкість.

Утворення циклотетрафосфату $\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ відбувається одночасно за двома напрямками. Перший передбачає термічну дегідратацію протонованих конденсованих фосфатів (до 65%). Відповідно до другого напрямку, до 35% $\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ утворюється внаслідок твердофазної взаємодії продуктів часткового зневоднення (поліфосфатних кислот і середніх олігофосфатів).

Література

1. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы: Пер. с англ. – К.: Наук. думка, 1998. – 297 с.
2. Щегров Л.Н. Фосфаты двухвалентных металлов. – К.: Наук. думка, 1987. – 216 с.
3. Макагун В.Н. Химия неорганических гидратов. – Мн.: Наука и техника, 1985. – 246 с.
4. Ven Brahim F., Boughzala H. Crystal structure, vibrational spectra and thermal analysis of a new centrosymmetric transition metal phosphate compound, $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // J. of Molecular Structure. – 2013. – **1034**. – P. 336–345.
5. Щегров Л.Н., Антрапцева Н.М., Пономарева И.Г. Процесс и продукты термолитиза $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1989. – **25**, № 2. – С. 308–312.
6. Пат. 43434 Україна, МПК С 01 В 25/37, С 01 G 45/00. Дигідрофосфат марганцю(II) тетрагідрат та спосіб його одержання / Антрапцева Н.М., Щегров Л.Н., Рябцева Н.В.; заявник і патентоволодар Національний аграрний ун-т – №98063176; заяв. 18.06.98; опубл. 17.12.01, Бюл. №11.



7. 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. – 82, № 7. – С. 1153–1159.
8. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Ортофосфаты / В.В. Печковский, Р.Я. Мельникова, Е.Д. Дзюба и др. – М.: Наука, 1981. – 248 с.
9. Powder Diffraction File. JCPDS. Published by International Centre For Diffraction Data. Swarthmore (USA), 1986. k.k. 35-10, 25-541, 20-675, 35-1497, 36-210.
10. Продан Є. А. Топохимия кристаллов. – Мн.: Навука і тэхніка, 1990. – 245 с.
11. Антрапцева Н.М., Щегров Л.Н., Рябцева Н.В. Нові дані про термоліз $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // Доповіді АН України. – 1993. – №9. – С. 130–135.
12. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Конденсированные фосфаты / Р.Я. Мельникова, В.В. Печковский, Е.Д. Дзюба, И.Е. Малашонок. – М.: Наука, 1985. – 240 с.

АННОТАЦІЯ

Антрапцева Н.М., Солод Н.В. Термические свойства $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и продуктов его обезвоживания // Биоресурсы и природопользование. – 2014. – 6, №5–6. – С.28–35.

Установлена последовательность термических твердофазных превращений, сопровождающих термоліз $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Идентифицирован состав продуктов его частичного и полного обезвоживания, определены температурные интервалы их образования и термической стабильности. Показано, что конечный продукт термоліза – циклотетрафосфат $\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (моноклинная сингония, пр. гр. $\text{C}2/c$, $Z = 4$; $a = 1,2084$, $b = 0,8471$, $c = 1,0171$ нм; $\beta = 119,29^\circ$) образуется одновременно по двум направлениям. Первое из них предусматривает термическую дегидратацию протонированных конденсированных фосфатов (до 65%). Согласно второму направлению, до 35% $\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ образуется в результате твердофазного взаимодействия промежуточных продуктов термоліза (полифосфатных кислот и средних олигофосфатов). Предложена общая схема термических твердофазных превращений $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

SUMMARY

N. Antrapteva, N. Solod. Thermal properties of $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and products of his dehydration // Biological Resources and Nature Managment. – 2014. – 6, №5–6. – P.28–35.

The sequence of thermal solidphase transformations accompanying thermolysis of $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ was established. The composition of products of his partial and full dehydration is identified; the temperature intervals of their formation and thermal stability are concretized. It is shown, that formation the final product of the thermolysis of the composition $\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (monoclinic system, sp. gr. $\text{C}2/c$, $Z = 4$; $a = 1,2084$, $b = 0,8471$, $c = 1,0171$ nm; $\beta = 119,29^\circ$) is realized on two directions. The first direction provides thermal dehydration of the protonated condensed phosphates (up to 65%). According to the second direction, up to 35% of $\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ is formed as a result solidphase interactions of intermediate products of thermolysis (polyphosphatic acids and middle oligophosphates). The general scheme of thermal solidphase transformations of $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ was proposed.