

КИЇВСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

Петренко Ольга Василівна

УДК 546.386

Синтез та дослідження подвійних фосфатів
лужних металів та нікелю і кобальту (II).

02.00.01. - неорганічна хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

КИЇВ - 1997



00737649 (-)

АВ 39.036

Дисертація є рукопис.

Робота виконана на кафедрі неорганічної хімії
Київського університету ім. Тараса Шевченка

Науковий керівник: Нагорний Павло Григорович,
кандидат хімічних наук, доцент
кафедри неорганічної хімії
Київського університету ім. Тараса Шевченка

Науковий консультант: Слободяник Микола Семенович,
доктор хімічних наук, професор
кафедри неорганічної хімії
Київського університету ім. Тараса Шевченка

Офіційні опоненти: Присяжний Віталій Дем'янович,
доктор хімічних наук, професор,
Член-кореспондент НАН України,
директор міжвідомчого відділення
електрохімічної енергетики НАН України,
м. Київ.
Копилевич Володимир Абрамович,
доктор хімічних наук, професор
кафедри неорганічної та аналітичної
хімії Національного аграрного університету,
м. Київ.

Провідна установа: Інститут сорбції та проблем ендоекології
НАН України, м. Київ.

Захист відбудеться " 29 " грудня 1997 року о 14⁰⁰ годині
на засіданні спеціалізованої Вченої ради Д 26.001.03 при Київському
університеті ім. Тараса Шевченка (2520333, Київ, вул. Володи-
мирська, 60, Київський університет, хімічний факультет, Велика
хімічна аудиторія).

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Київського
університету імені Тараса Шевченка, м. Київ, вул. Володимирська, 58.

Автореферат розісланий "28" листопада 1997 року

Вчений секретар
спеціалізованої ради

Горlach В.Ф.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ.

Актуальність теми. Розвиток науки і техніки потребує все більш широкого дослідження різних неорганічних сполук, а особливо сполук в монокристалічному стані. Прості та подвійні фосфати лужних та полівалентних металів, зокрема 3-d металів, мають ряд цінних оптичних, магнітних, електрофізичних властивостей. Розплавлені фосфати лужних металів та фосфатні системи на їх основі здатні розчиняти оксиди металів і тому знаходять широке застосування як середовище для синтезу та вирощування монокристалів різних фосфатних сполук. Окремі типи подвійних фосфатів лужних та полівалентних металів у вигляді кераміки або монокристалів використовуються як матеріали, що мають підвишену йонну провідність при невисоких температурах, сегнето- і п'єзоелектрики.

Незважаючи на досить широкий спектр досліджень вказаних типів сполук, подвійні фосфати лужних та двовалентних металів, зокрема нікелю та кобальту, залишаються, майже не вивченими. Є лише поодинокі відомості про взаємодію оксидів цих металів з метафосфатом натрію. Тому дослідження розчинності та взаємодії оксидів нікелю і кобальту (II) в розплавлених системах, що містять фосфати лужних металів в широкому діапазоні температур та мольних співвідношень компонентів, встановлення складу сполук, що утворюються при цьому, області їх існування та особливостей будови і визначило тему даної дисертаційної роботи. Часткова заміна M^{IV} на M^{II} (Co, Ni) в сполуках типу "NASICON" - $(NaZr_2(PO_4)_3)$ привертає увагу в зв'язку з одержанням нових типів подвійних фосфатів, що містять два полівалентні метали і мають підвишену йонну провідність. Тому актуальним є подальше вивчення умов синтезу та одержання нових речовин і матеріалів з особливими електрофізичними, магнітними та нелінійно-оптичними властивостями. Виконана робота є продовженням систематичних досліджень розплавів фосфатів лужних металів та їх взаємодії з оксидами полівалентних металів, що проводяться на кафедрі неорганічної хімії Київського університету ім. Тараса Шевченка в відповідності з держбюджетною тематикою "Створення нових матеріалів на основі нецентросиметричних подвійних фосфатів" та "Синтез нецентросиметричних матриць фосфатного походження з особливими електрофізичними властивостями".

Мета та задачі дослідження. Мета роботи полягає у вивченні хімічних аспектів взаємодії оксидів нікелю і кобальту (II) в розплавлених системах типу $M_2O-P_2O_5$, де M - лужний метал в широкому діапазоні температур та співвідношень компонентів.

Для досягнення цієї мети необхідно вирішити такі завдання:

1. Визначити вміст оксиду двохвалентного металу в рівноважних рідких фазах фосфатних систем.

2. Виділити сполуки, що утворюються в цих системах та провести їх ідентифікацію.
3. Дослідити будову виділених подвійних фосфатів.
4. Встановити можливості утворення подвійних фосфатів, що містять катіони двох полівалентних металів за допомогою методів фізико-хімічного аналізу.

Наукова новизна досліджень. Вперше проведено систематичне дослідження взаємодії та розчинності оксидів нікелю і кобальту (II) в розплавлених фосфатах лужних металів в широкому діапазоні температур та співвідношень $M_2O:P_2O_5$. Вперше одержано подвійні фосфати натрію і нікелю та кобальту (II), що містять різні фосфатні аніони. Здійснено повний рентгеноструктурний аналіз подвійних орто- та поліфосфатів нікелю і лужних металів. Одержано нові складні подвійні фосфати, що містять одночасно два полівалентні метали. Встановлено умови утворення цих сполук та досліджено деякі їх фізико-хімічні властивості. Методами термогравіметричного аналізу вивчено твердофазні реакції, продуктами яких є вищезазначені сполуки.

Практичне значення одержаних результатів. Показана можливість використання систем типу $M_2O-P_2O_5$, як розчинників оксидів нікелю та кобальту (II) з метою синтезу складних подвійних фосфатів. Результати роботи можна використовувати для прогнозування типів фосфатних сполук, які можуть утворюватись в системах $M_2O-MO-P_2O_5$ в залежності від співвідношень $M_2O:P_2O_5$, для встановлення областей складу систем, придатних для вирощування монокристалів подвійних фосфатів. Доведено можливість синтезу подвійних фосфатів, що містять одночасно два перехідні метали, які становлять інтерес як керамічні матеріали спеціального призначення.

На захист виносяться:

1. Розчинність оксидів нікелю і кобальту (II) в розплавлених фосфатних системах $M_2O-P_2O_5$, де $M - Li, Na, K$, її залежність від складу реакційних сумішей та температури.
2. Склад рівноважних твердих фаз та області їх існування.
3. Будова подвійних фосфатів одновалентних металів та нікелю і кобальту (II).
4. Закономірності твердофазного синтезу подвійних фосфатів типу: $M^I Ni_2 M^{IV} (PO_4)_3$ та $M_3 M^I M^{II} M^{IV} (PO_4)_3$, $M^I - Li, Na, K$; $M^{II} - Ni, Co$; $M^{IV} - Ti, Zr, Sn$.

Особистий внесок здобувача. Одержання всіх експериментальних даних, їх інтерпретація та формулювання висновків зроблено особисто автором. Формування напрямку досліджень та постановка завдання належать науковому керівнику, к.х.н. П.Г.Нагорному та науковому консультанту д.х.н. М.С.Слободянику.

Апробація роботи. Результати роботи доповідались на Науково-технічному семінарі "Фосфор України-93" (м. Львів, вересень 1993), на Всеукраїнській конференції з неорганічної хімії (м. Київ, вересень 1996).

Публікації. Оpubліковано 6 наукових робіт, серед яких 3 статті та тези 3 доповідей.

Обсяг та структура дисертації. Дисертація складається з вступу, 7-ми розділів, висновків та списку цитованої літератури. Вона викладена на 169 сторінках друкованого тексту, включає 30 малюнків, 48 таблиць та список літератури з 183 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ.

Розділ 1. Синтез та дослідження подвійних фосфатів одно- та полівалентних металів. На основі аналізу літературних даних приведено сучасні погляди на процеси, які відбуваються в розплавлених фосфатах лужних металів, описано застосування фосфатних розплавів для синтезу подвійних фосфатів. Проведено аналіз, описаних в літературі кристалохімічних, електрофізичних та оптичних властивостей подвійних фосфатів типу: $M^I M_2^{IV}(PO_4)_3$, $M^I M^{IV}OPO_4$ та $M^I M^{II}PO_4$, охарактеризовано способи їх синтезу та застосування. Розглянуто деякі особливості фосфатних систем MPO_3 - $M^{II}(PO_3)_2$.

Розділ 2. Методика експерименту. Описано використані в роботі експериментальні методи дослідження та особливості одержання вихідних препаратів. Подана методика одержання полікристалічних зразків та вирощування монокристалів. Наведено хід пробопідготовки та методи аналізу сполук та дослідження їх будови і властивостей: рентгенофазовий, рентгеноструктурний та рентгенофлуоресцентний аналіз, ІЧ-спектроскопія, термічний аналіз, електронна спектроскопія. Наведено схему твердофазного синтезу складних фосфатів, що містять два перехідні метали.

Розділ 3. Дослідження взаємодії в системах $M_2O-NiO-P_2O_5$, $M - Li, Na, K$. Взаємодію та розчинність оксиду нікелю в системах $M_2O-NiO-P_2O_5$ вивчали в діапазоні мольних співвідношень $M_2O:P_2O_5$ від 0,5 до 2,0 та області температур 700-1000°C. Визначення фазових рівноваг в різних точках систем проводилось методом ізотермічного насичення та методом повільного охолодження гомогенних розплавів, насичених NiO при 1000°C, до різних температур з послідуною ізотермічною витримкою протягом 4-6 годин до встановлення рівноваги. Швидкість охолодження становила 5-20 град/год. Рівноваги в окремих точках систем (підвищена в'язкість розплавів) досліджувались візуально-політермічним методом. Одержані тверді фази відмивали від залишків рідких розплавів розбавленими розчинами мінеральних

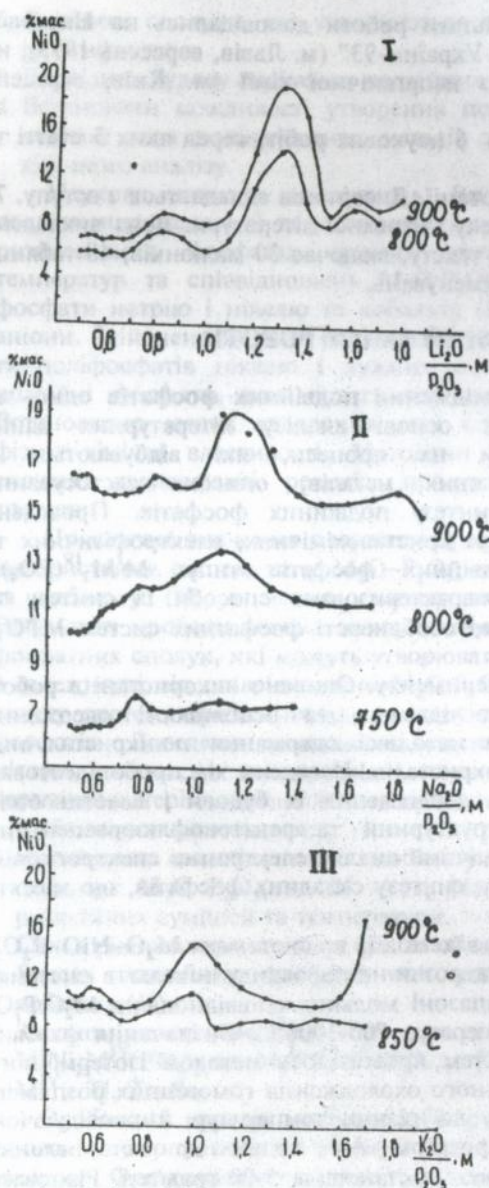


Рис. 1. Вміст NiO в рівноважних рідких фазах систем $M_2O-NiO-P_2O_5$, M - Li (I), Na (II), K(III).

кислот. Ідентифікацію відмитих твердих фаз проводили за допомогою кількісного хімічного, ІЧ-спектроскопічного та рентгенофазового аналізу. Залежність вмісту оксиду нікелю в рівноважних рідких фазах досліджуваних систем від мольного співвідношення $M_2O:P_2O_5$ при різних температурах приведено на рис. 1. Криві характеризуються рядом екстремумів, що свідчить про складний характер взаємодії в системах. Розчинність оксиду нікелю зростає від калій- до літійфосфатних систем. В різних системах максимуми вмісту NiO при однакових температурах відповідають неоднаковим співвідношенням $M_2O:P_2O_5$. Так, в системі $K_2O-NiO-P_2O_5$ розчинність є максимальною в розплавах із співвідношенням $K_2O:P_2O_5 > 1,5$; для натрійфосфатної системи в розплавах із співвідношенням $Na_2O:P_2O_5 = 1,1$, а для літійфосфатної системи при $Li_2O:P_2O_5 = 1,3$. Процеси хімічної взаємодії в фосфатних розплавах в значній мірі визначаються мольним співвідношенням $M_2O:P_2O_5$, температурою, вмістом

оксиду та термодинамічними характеристиками сполук, що утворюються.

Система $\text{Li}_2\text{O}-\text{NiO}-\text{P}_2\text{O}_5$ характеризується широкими областями кристалізації поліфосфату нікелю $\text{Ni}(\text{PO}_3)_2$ ($\text{Li}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ від 0,5 до 0,83), подвійного ортофосфату - LiNiPO_4 ($\text{Li}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ від 1,5 до 2,0) та подвійного дифосфату $\text{Li}_2\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($\text{Li}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ від 1,0 до 1,5). В значно вужчому інтервалі співвідношень $\text{Li}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ (0,83-1,0) утворюється подвійний фосфат складу $\text{Li}_2\text{Ni}_4(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{NiO}-\text{P}_2\text{O}_5$ характеризується утворенням подвійних фосфатів, що містять різні фосфатні аніони: $\text{Na}_3\text{Ni}_2(\text{PO}_3)_3\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ від 0,66 до 0,71), $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ від 1,0 до 1,2). Подвійний дифосфат натрію-нікелю кристалізується в досить широкому інтервалі співвідношень $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ від 0,83 до 1,2. В діапазоні співвідношень $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5 < 1,0$ при різних температурах та різному вмісту NiO в одному і тому ж інтервалі співвідношень $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ утворюються різні сполуки. Так, при співвідношенні $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ від 0,55 до 0,83 та підвищеному вмісту NiO (18-24% мас.) і температурі 900°C найбільш широку область існування має $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$. При зменшенні вмісту NiO до 12% мас. і температури до 800°C в твердій фазі утворюється $\text{Ni}(\text{PO}_3)_2$, подальше зменшення температури (750°C) та вмісту оксиду (8% мас.) приводить до кристалізації триметафосфату натрію-нікелю.

В системі $\text{K}_2\text{O}-\text{NiO}-\text{P}_2\text{O}_5$ в межах співвідношень $\text{K}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ від 0,66 до 0,71 можна одержати дві різні кристалічні сполуки. При температурі 950°C та вмісту NiO 16-18% мас. утворюється $\text{K}_2\text{NiP}_2\text{O}_7$, зниження вмісту NiO до 10-12% мас. та температури до 850°C приводить до утворення $\text{KNi}(\text{PO}_3)_3$. Подвійний ортофосфат калію-нікелю KNiPO_4 кристалізується в області співвідношень $\text{K}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ від 0,83 до 1,0. Аналогічно попереднім системам в цій системі утворюються подвійні фосфати, що містять різні фосфатні аніони: $\text{K}_2\text{Ni}_4(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{K}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ від 1,4 до 1,1), $\text{K}_6\text{Ni}_3(\text{PO}_3)_4(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($\text{K}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ від 0,83 до 0,71) та метафосфат нікелю ($\text{K}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ від 0,55 до 0,66).

За явищем кристалізації вихідного оксиду при співвідношеннях $\text{M}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ від 1,5 до 2,0 системи $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ та $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ нагадують аналогічні системи з TiO_2 та ZrO_2 , для яких характерна кристалізація вихідного діоксиду при співвідношеннях $\text{M}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$, більших 1,6.

Розділ 4. Дослідження взаємодії в системах $\text{M}_2\text{O}-\text{CoO}-\text{P}_2\text{O}_5$, $\text{M} - \text{Li}$, Na , K . Всі системи $\text{M}_2\text{O}-\text{CoO}-\text{P}_2\text{O}_5$ характеризуються високим вмістом CoO (30% мас. і більше) в рівноважних рідких фазах (рис. 2). Розчинність оксиду кобальту зростає від літій- до калійфосфатних систем. В останній із-за підвищеного вмісту оксиду виділена широка область склоутворення ($\text{K}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ від 0,66 до 0,91). Для розплавів зі співвідношенням $\text{M}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5 > 1,5$ характерна швидка та повна кристалізація, що не дозволяє розділити та інтерпретувати рідкі та

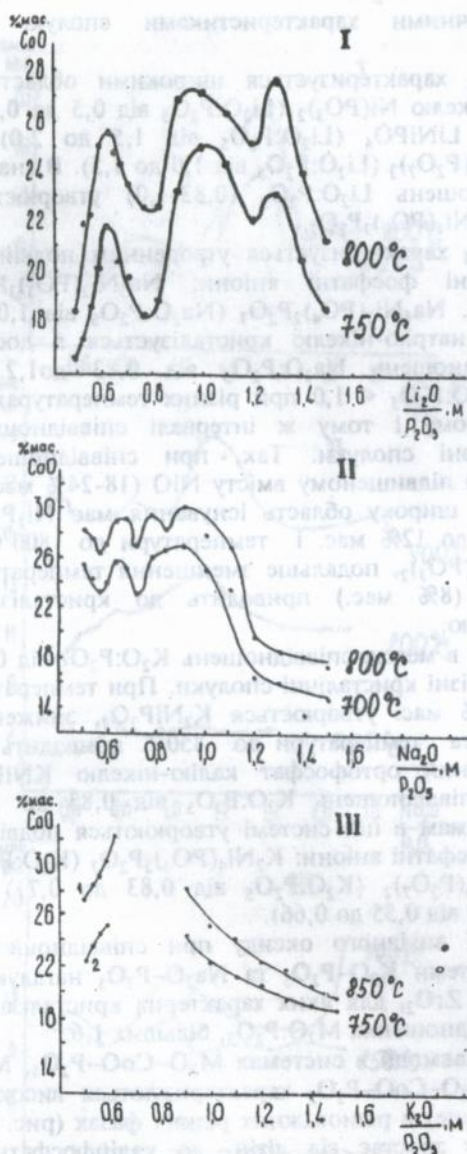


Рис. 2. Вміст CoO в рівноважних рідких фазах систем $M_2O-CoO-P_2O_5$, M - Li (I), Na (II), K(III).

тверді фази. Процеси хімічної взаємодії мають досить складний характер. В системі $Li_2O-CoO-P_2O_5$ в області співвідношень $Li_2O:P_2O_5$ від 0,5 до 0,71 кристалізується метафосфат кобальту $Co(PO_3)_2$. По мірі збільшення співвідношення $Li_2O:P_2O_5$ до 0,83 утворюється фосфат $Li_2Co_4(PO_4)_2P_2O_7$. Подвійний дифосфат $Li_2CoP_2O_7$ кристалізується при співвідношеннях $Li_2O:P_2O_5$ близьких до 1,0, збільшення співвідношення ($Li_2O:P_2O_5$ від 1,0 до 1,1) приводить до утворення подвійних фосфатів $Li_4Co_3(PO_4)_2P_2O_7$ ($Li_2O:P_2O_5$ від 1,0 до 1,1) та $Li_4Co_4(PO_3)_3P_2O_7$ ($Li_2O:P_2O_5$ від 1,15 до 1,25). В літійфосфатній системі також кристалізуються $LiCoPO_4$ ($Li_2O:P_2O_5$ від 1,35 до 1,45) та подвійний дифосфат $Li_4Co_4(P_2O_7)_3$ ($Li_2O:P_2O_5$ від 1,45 до 1,55).

В системі $Na_2O-CoO-P_2O_5$ в області співвідношень $Na_2O:P_2O_5$ від 0,76 до 0,96 зафіксовано утворення $Co_2P_2O_7$, при зменшенні співвідношення $Na_2O:P_2O_5$ до 0,66 кристалізується подвійний фосфат $NaCo_3(PO_4)P_2O_7$, а при

ще менших значеннях співвідношення утворюється триметафосфат натрію-кобальту. При співвідношеннях $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ близьких до одиниці кристалізується дифосфат $\text{Na}_6\text{Co}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ від 0,96 до 1,1), збільшення співвідношення приводить до утворення подвійного фосфату $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ від 1,1 до 1,2) та подвійного ортофосфату натрію-кобальту ($\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ від 1,2 до 1,5).

Система $\text{K}_2\text{O}-\text{CoO}-\text{P}_2\text{O}_5$ істотно відрізняється від інших досліджуваних систем. В ній виділено тільки дві сполуки: KCoPO_4 ($\text{K}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ від 0,91 до 1,5) та $\text{K}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($\text{K}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ від 0,5 до 0,62), а між інтервалами їх кристалізації існує широка область склуотворення. Такі особливості пояснюються різним характером хімічної взаємодії CoO з фосфатними розплавами. Здатність кобальту змінювати ступінь окиснення при розчиненні в фосфатному розплаві вносить певний вклад в процеси хімічної взаємодії в розплавах. При температурах 600-1000°C внаслідок відновлення Co^{3+} до Co^{2+} підвищується хімічна активність Co^{2+} .

Розділ 5. Особливості поведінки оксидів нікелю та кобальту в розплавлених системах $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$. Співставляючи розчинність та взаємодію NiO та CoO з розплавами $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$, де $\text{M} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ слід відмітити наступне. Оксид нікелю (II) характеризується значно нижчою здатністю до розчинення в фосфатних розплавах в порівнянні з CoO . Так, при 900°C розчинність NiO в фосфатних розплавах не перевищує 19,3% мас. З іншого боку, CoO характеризується значно вищою розчинністю навіть при 750°C. Її максимальне значення становить 30% мас. і більше. В системах $\text{M}_2\text{O}-\text{NiO}-\text{P}_2\text{O}_5$ розчинність зростає від калійфосфатних до літійфосфатних систем, а в системах $\text{M}_2\text{O}-\text{CoO}-\text{P}_2\text{O}_5$ - в зворотньому порядку. Для систем з CoO на відміну від нікельоксидних в першу чергу характерна здатність до склування. Хімічна взаємодія в системах $\text{M}_2\text{O}-\text{CoO}-\text{P}_2\text{O}_5$ і $\text{M}_2\text{O}-\text{NiO}-\text{P}_2\text{O}_5$ має складний характер. У реакційних сумішах $\text{M}_2\text{O}-\text{NiO}-\text{P}_2\text{O}_5$, де $\text{M} - \text{Na}, \text{K}$ при співвідношеннях $\text{M}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5 \geq 1,5$ можлива перекристалізація NiO , що не має місця в системах з CoO . Для нікельфосфатних систем існує область утворення $\text{Ni}(\text{PO}_3)_2$, яка розширюється від калій- до літійфосфатної системи. У випадку системи з CoO тільки в літійфосфатній системі утворюється $\text{Co}(\text{PO}_3)_2$, в системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{CoO}-\text{P}_2\text{O}_5$ кристалізується $\text{NaCo}(\text{PO}_3)_3$, а в калійфосфатній системі такі сполуки відсутні. В системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{MO}-\text{P}_2\text{O}_5$, $\text{M} - \text{Ni}, \text{Co}$ в області співвідношень $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ від 1,1 до 1,2 кристалізуються ізоструктурні подвійні фосфати $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ та $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$, а в межах співвідношень $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ від 0,83 до 0,76 утворюється $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ та $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (при високих концентраціях NiO). На утворення тієї чи іншої сполуки впливають фактори співвідношення $\text{M}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$, температури, явище деполімеризації фосфатних ланцюжків, що посилюється із ростом розчинності оксиду металу в розплавах.

Розділ 6. Структурні дослідження подвійних фосфатів лужних металів та нікелю і кобальту. По мірі зменшення співвідношення $M_2O:P_2O_5$ в фосфатних розплавах кристалізація подвійних фосфатів відбувається в такій послідовності: подвійний ортофосфат, змішаний фосфат, подвійний дифосфат та подвійні поліфосфати. Нами були проведені структурні дослідження кожної із сполук такого ряду.

Кристали триметафосфату натрію та нікелю $NaNi(PO_3)_3$ були одержані при повільному охолодженні від 950 до 700°C розплавів системи $Na_2O-NiO-P_2O_5$, при співвідношенні $Na_2O:P_2O_5$ в межах 0,55-0,66, насичених NiO (8% мас.). Швидкість охолодження складала 1-3 град/хв. Основні параметри кристалічної ґратки сполуки приведені в табл. 1.

Основу структури $NaNi(PO_3)_3$ складають нескінчені, зигзагоподібні поліфосфатні ланцюги, орієнтовані вздовж осі x кристалу та об'єднані октаедрами нікелю в трьохвимірний каркас (рис. 3).

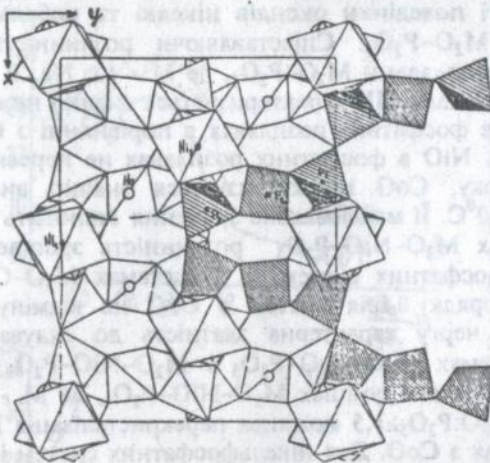


Рис. 3. Фрагмент структури $NaNi(PO_3)_3$ в проекції на площину xy .

В коміріці знаходяться два кристалографічно незалежних атоми Ni : один розміщений в центрі інверсії, другий - на осі другого порядку. Кисневе оточення кожного із них - октаедричне, а у взаємодії з катіонами приймають участь усі кінцеві атоми кисню аніону. В межах незалежної частини поліфосфатного ланцюга координація відбувається за рахунок того, що два із чотирьох кінцевих атомів сусідніх ланцюгів утворюють

шестичленні металоцикли з атомами Ni , третій доповнює координаційну сферу атому Ni "своїї" системи точок, а четвертий - "чужої", і навпаки. Важливу роль у формуванні каркасу відіграють і атоми натрію. В структурі можна виділити нескінчені колонки з'єднаних по гранях поліедрів $Ni(1)-Na(1)-Ni(2)-Na(1)$, які орієнтовані паралельно $[210]$. При цьому утворюється восьмичленний цикл, який включає атоми натрію і три атоми поліфосфатного ланцюжка. Координаційний поліедр натрію можна

Таблиця 1.

Кристалічна будова та деякі властивості фосфатів лужних металів і нікелю.

Сполука, пр. гр.	Параметри кристалічної комірки, А, град	$\rho_{теор}^3$ г/см	$\rho_{ексл}^3$ г/см	R	$T_{пл}$, °C
$\text{NaNi}(\text{PO}_3)_3$, <i>Rcca</i>	$a = 13,781,$ $b = 10,584,$ $c = 9,963,$ $V = 1438,6,$ $Z = 8$	2,942	2,842	0,030	970
$\text{KNi}(\text{PO}_3)_3$, <i>R3</i>	$a = 10,076$ $c = 6,962$ $V = 612,21$ $Z = 3$	2,62	2,724	0,026	980
$\text{Na}_2\text{NiP}_2\text{O}_7$, <i>PI</i>	$a = 6,389, \alpha = 64,60$ $b = 9,327, \beta = 80,14$ $c = 10,860, \gamma = 73,58$ $V = 570,6, Z = 4$	3,33	3,28	0,036	945
$\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$, <i>Pna2_1</i>	$a = 18,013$ $b = 10,411$ $c = 6,496$ $V = 1218,27$ $Z = 4$	3,45	3,41	0,026	950
LiNiPO_4 , <i>Pbma</i>	$a = 10,0280$ $b = 5,8480$ $c = 4,6834$ $V = 274,614$ $Z = 4$	3,88	3,91	0,021	1250

описати як деформований октаедр, витягнутий вздовж осі третього порядку. Період повторюваності поліфосфатного ланцюга складає 12 тетраедрів $[\text{PO}_4]^{3-}$. Ланцюг викривлений у форму колінчастого валу і має кути між його складовими ($3[\text{PO}_4]$ -групи), близькі до 90° .

Монокристали $\text{KNi}(\text{PO}_3)_3$ вирощені при повільному охолодженні розплавів із співвідношенням $\text{K}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ від 0,66 до 0,71 та вмісту NiO - 10% мас. Швидкість охолодження складала 1-3 град/хв. Основні параметри кристалічної ґратки сполуки приведені в табл. 1. Проекція елементарної комірки $\text{KNi}(\text{PO}_3)_3$ на площину ху приведена на рис. 4. Структура є каркасною. Основу каркасу складають нескінченні поліфосфатні ланцюги, які розміщуються вздовж напрямку Z_1 . Період повторюваності - $3[\text{PO}_4]^{3-}$. Атоми нікелю та калію розміщені на осі

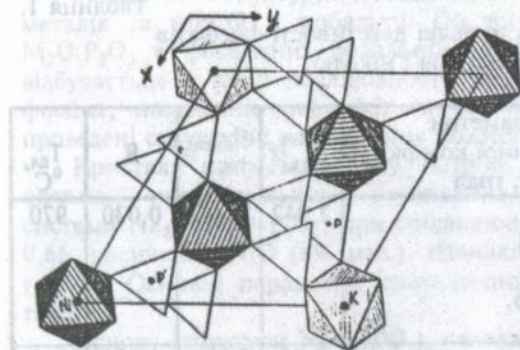


Рис. 4. Проекція елементарної комірки $\text{KNi}(\text{PO}_3)_3$ на площину xy .

з'єднуючись гранями утворюють колони, направлені вздовж осі z кристалу.

Зберігається спосіб координації поліфосфатного ланцюга: два сусідні ланцюжки охоплюють ребро нікелевого октаедру, а три наступні - ребро калієвого поліедру. Особливістю структури є канали (перерізом близько 3,5 Å), які пронизують кристал вздовж осі z . Це приводить до того, що густина К-фосфату нижча, ніж Na-фосфату.

При повільному охолодженні від 1000 до 850⁰С розплавів системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{NiO}-\text{P}_2\text{O}_5$ із співвідношенням $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$, рівним 1,3 та вмістом NiO 15% мас. були одержані кристали $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$. Швидкість охолодження змінювалась в межах 1-5 град/хв. Основні параметри кристалічної ґратки сполуки приведені в табл. 1. Досліджувана структура містить три кристалографічно незалежних атоми нікелю в різному кисневому оточенні (рис. 5). Два атоми нікелю з

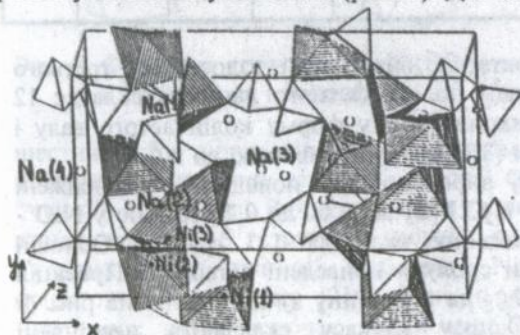


Рис. 5. Проекція структури $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ на площину xy .

третього порядку і виконують роль зшивки між такими трьома ланцюгами. Атоми Ni знаходяться в центрі майже правильного октаедру. Координаційний поліедр калію можна описати деформованою трьохшапковою тригональною призмою. Незважаючи на зовнішню відмінність між структурами калій-нікелевого та натрій-нікелевого поліфосфатів, у них є спільні риси. Так, поліедри калію і нікелю, що чергуються,

координаційним числом 6 утворюють спотворені октаедри, третій атом нікелю характеризується координаційним числом 5 з поліедром у формі тетрагональної піраміди. Координаційні поліедри нікелю та тетраедри двох ортофосфатних груп через загальні вершини та ребра об'єднуються в нескінченні шари перпендикулярні площині [100].

За допомогою дифосфатних груп шари об'єднуються в каркас, в пустотах якого розміщені атоми натрію. Атоми натрію характеризуються різними координаційними числами: Na(1) – 7, Na(2) та Na(3) – 5 і Na(2) – 6. Поліедри атомів натрію об'єднуються через спільні вершини та ребра в нескінченні ланцюги, які пронизують структуру вздовж площин [100] і [011]. Напрямок ланцюгів співпадає з орієнтацією каналів в Ni-P каркасі, що дає змогу передбачити наявність іонної провідності в сполуці.

Сполуку $\text{Na}_2\text{NiP}_2\text{O}_7$ одержано шляхом повільного охолодження до 750° розплаву із мольним співвідношенням $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$, рівним 1,1, що містить 13% мас. NiO. Швидкість охолодження складала 1-3 град/хв. Основні параметри кристалічної ґратки сполуки приведені в табл. 1.

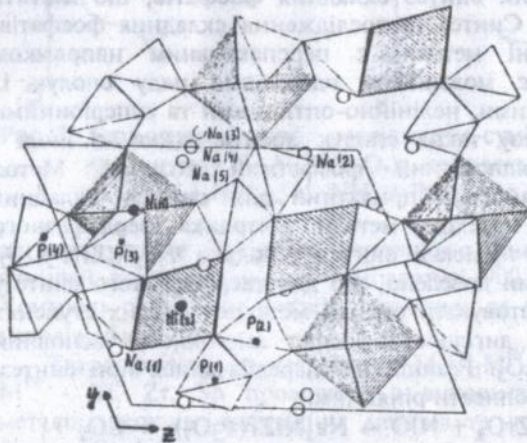


Рис. 6. Каркас структури $\text{Na}_2\text{NiP}_2\text{O}_7$ в проекції на площину yz .

В координації приймають участь тільки кінцеві атоми кисню аніону. Дифосфатні групи зберігають звичайну будову. Каркас структури має канали, які заповнюються атомами натрію. В одному із таких каналів, який пронизує структуру вздовж [100], розміщені атоми Na(1) та Na(2) в оточенні шести атомів кисню. Атом Na(3) має кисневе оточення у вигляді неправильного восьмивершинника. Ще один атом натрію розподілений по 2 позиціях в каналі дещо менших розмірів: атом Na(5) – в центрі інверсії, та Na(4) – в його межах. Для збереження електронейтральності ступінь заповнення останньої рівня 0,5.

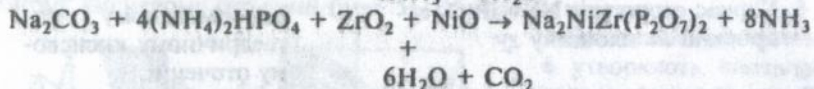
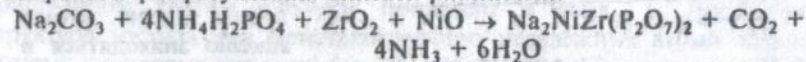
Сполука LiNiPO_4 кристалізується при повільному охолодженні до 750° розплавів $\text{Li}_2\text{O}-\text{NiO}-\text{P}_2\text{O}_5$ із співвідношенням $\text{Li}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$, рівним 1,5 та концентрацією NiO 18% мас. Швидкість охолодження складала

Основу структури складає каркас із октаєдрів $[\text{NiO}_6]$ та дифосфатних груп, що їх зв'язують (рис. 6). При цьому кристалграфічно незалежні атоми нікелю об'єднуються попарно через спільний атом кисню. Додаткову міцність такому угрупованню надають ребра фосфатних тетраєдрів, які стягують поліедри атомів нікелю. Атоми нікелю знаходяться в деформованому октаєдричному киснево-оточенні.

1-3 град/хв. Основні параметри кристалічної ґратки сполуки приведені в табл. 1. В основі структури LiNiPO_4 лежить об'ємний каркас, побудований із октаедрів $[\text{NiO}_6]$ та тетраедрів $[\text{PO}_4]$; в пустотах знаходяться іони літію. Октаедри $[\text{NiO}_6]$ з'єднуються в нескінченні ланцюжки, які розміщуються в елементарній комірниці вздовж осі *c*. Два ланцюжки деформованих октаедрів $[\text{NiO}_6]$, з'єднаних через атом кисню, зв'язуються двома ізольованими тетраедрами $[\text{PO}_4]$ в просторову решітку. Атом літію знаходиться в початку координат і має правильне тетраедричне оточення.

Слід відміти, що атоми лужного металу хоч і не утворюють свого об'ємного каркасу в жодній із структур, проте активно впливають на його побудову, різко змінюючи конфігурацію елементів структури.

Розділ 7. Твердофазний синтез складних фосфатів, що містять два подвалентні метали. Синтез та дослідження складних фосфатів, що містять два перехідні метали, є перспективним напрямком досліджень, що відкриває можливість одержання ряду сполук із особливими електрофізичними, нелінійно-оптичними та суперіонними властивостями. Для синтезу таких сполук досить важко, а іноді і неможливо відшукати відповідний фосфатний розплав. Метод твердофазного синтезу найбільш придатний для синтезу складних фосфатів, що містять два перехідні метали. Методика твердофазного синтезу відпрацьована на прикладі синтезу сполуки $\text{Na}_2\text{NiZr}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Попередніми дослідженнями доведено, що для твердофазного синтезу можна рівноцінно використовувати оксиди металів в різних ступенях окиснення та гідро- або дигідроортофосфат амонію, як основний компонент, що містить P_2O_5 . Реакції, що передбачалися при синтезі вибраного фосфату можна описати рівняннями:



Дериватограми вихідних сумішей представлені на рис. 7. Одержані втрати маси корелюють з розрахованими, за приведеними хімічними рівняннями. Ретельно перетерті вихідні суміші послідовно прожарювали при температурах 205, 310 та 480°C, витримуючи при кожній температурі протягом 20-24 годин. Після кожного прожарювання контролювали втрату маси і перетирали суміші повторно. Основна втрата маси в обох випадках мала місце при температурі 205°C та становила 22,75% та 21,81% для сумішей з вихідними $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ та $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ відповідно. Леткими продуктами розкладу були аміак, вуглекислий газ та вода (незначна кількість). Основна кількість останньої виділяється при температурі 310°C, остаточно стабілізація маси суміші спостерігається після прожарювання

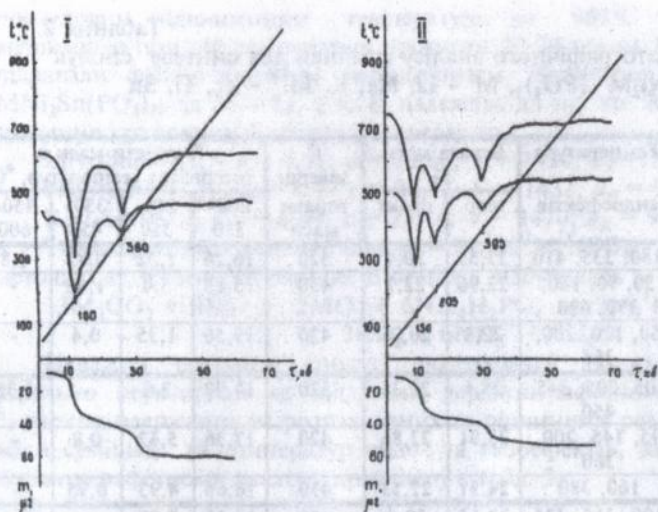
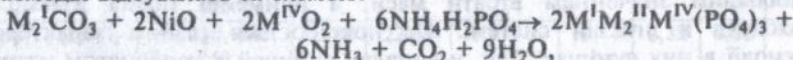


Рис. 7. Термогравіметричні дослідження сумішей для синтезу $\text{Na}_2\text{NiZr}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, виходячи із:
I. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; II. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

при температурах 450-480°C. Одержані після кожної термообробки зразки вивчали за допомогою ІЧ-спектроскопічного, рентгенофазового та хімічного методів аналізу. Із даних ІЧ-спектроскопії і рентгенографії випливає, що при температурах 450-480°C взаємодія

компонентів проходить неповністю, тому остаточне прожарювання сумішей здійснювали при температурі 900-950°C протягом 24 годин. Контроль одержаних зразків проводили за допомогою фізико-хімічних методів аналізу.

Твердофазний синтез сполук $\text{M}^{\text{I}}\text{Ni}_2\text{M}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$, де M^{I} - Li, Na, K, M^{IV} - Ti, Zr, Sn проводили з використанням карбонатів лужних металів, оксидів відповідних металів та дигідроортофосфату амонію. Взаємодія відбувалась за схемою:



Значення температур ендо- та екзоэффектів, зафіксованих при дериватографічному аналізі та значення одержаних та розрахованих за відповідними рівняннями реакцій, втрат маси приведені в таблиці 2. Дериватографічні дослідження сумішей показали, що взаємодія між компонентами розпочинається із плавленням при температурах 180-205°C. Вищою початковою температурою взаємодії (205°C) характеризуються суміші для синтезу $\text{LiNi}_2\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$. До температури плавлення фосфату амонію в інтервалі 60-145°C відмічається незначна втрата маси, яка пов'язана з відшепленням абсорбованої та незначної кількості слабкозв'язаної води. Перетерті суміші виявилися дещо гігроскопічними, причому гігроскопічність збільшується від літєвих

Таблиця 2.

Дані дериватографічного аналізу сумішей для синтезу сполук $M^I Ni_2 M^{IV} (PO_4)_3$, M^I - Li, Na, K; M^{IV} - Zr, Ti, Sn

Формула сполуки	Температура ендоефектів	Втрата маси, %		t^0 заверш втрати маси	% втрати маси в інтервалах температур, 0C			
		теор.	практ		200- 210	210- 350	350- 450	450- 600
$LiNi_2Zr(PO_4)_3$	180, 335, 410	23,55	20,4	520	16,26	1,52	0,82	1,8
$NaNi_2Zr(PO_4)_3$	30, 90, 180, 370, 620	22,96	22,7	430	15,88	5,4	1,42	-
$KNi_2Zr(PO_4)_3$	50, 170, 200, 365	22,4	20,95	420	19,56	1,35	0,4	-
$LiNi_2Ti(PO_4)_3$	105, 205, 345, 450	25,1	22,35	520	18,97	2,0	-	1,38
$NaNi_2Ti(PO_4)_3$	95, 145, 200, 360	23,91	22,86	420	17,36	5,42	0,8	-
$KNi_2Zr(PO_4)_3$	160, 380	24,51	22,53	410	16,65	4,93	0,95	-
$LiNi_2Sn(PO_4)_3$	190, 315, 425	22,55	20,4	450	10,52	7,78	-	2,1
$NaNi_2Sn(PO_4)_3$	100, 190, 340	21,54	21,4	420	16,38	2,56	1,46	-
$KNi_2Sn(PO_4)_3$	80, 180, 340	22,03	22,01	430	21,18	0,8	0,03	-

солей до калієвих. Приготовлені суміші повільно нагрівали до $200-210^0C$ і витримували при цій температурі протягом 20-24 годин. Одержані тверді спеки розтирали в фарфоровій ступці та проводили подальше прожарювання при температурах $350-450^0C$ протягом 24 годин. На обох етапах прожарювання контролювали втрату маси. Дані втрати маси при температурі 200^0C свідчать про те, що взаємодія проходить з видаленням CO_2 , NH_3 та деякої кількості води. Найкраще взаємодія проходить у випадку сумішей з K_2CO_3 , що підтверджується найбільшим значенням втрати маси, а найменш повна взаємодія проходить в літійовій системі. Це пояснюється різним характером взаємодії в цих сумішах. Так, у випадку сумішей з карбонатом натрію та калію відмічається два ендоефекти на кривих DTA та DTG, а для сумішей з Li_2CO_3 , характерні - три ендоефекти на кривих DTA і DTG. Виявлена втрата маси для сумішей останнього типу помітно відрізняється від розрахованої за хімічними рівняннями (остаточна втрата маси фіксується лише при високих температурах). У той же час для перших типів сумішей одержані та розраховані втрати маси майже співпадають, і втрата маси фіксується, в основному, при першому прожарюванні. Після кожного прожарювання здійснювали контроль за взаємодією. Температури остаточного прожарювання сумішей були встановлені в межах $900-950^0C$. Для досягнення повної взаємодії, суміші, прожарені при 450^0C , перетирали та спресовували в таблетки під тиском 150 атм/см^2 . Спікання проводили в шахтній печі, з

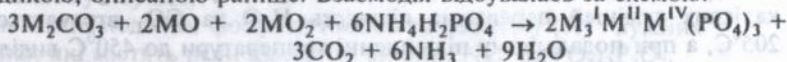
поступовим підвищенням температури до 950⁰С та послідуною витримкою при цій температурі протягом 20-24 годин. Одержані зразки піддавали фізико-хімічним дослідженням. Встановлено, що сполуки $MNi_2Sn(PO_4)_3$, де М - Li, Na, К належать до пр. гр. R3С, розраховані значення кристалічної комірки становлять:

$LiNi_2Sn(PO_4)_3$ - $a = 8,52$; $c = 22,66$, $V = 1427$, $a_R = 8,98$ Å.

$NaNi_2Sn(PO_4)_3$ - $a = 8,47$ $c = 22,93$, $V = 1432$, $a_R = 9,06$ Å.

$KNi_2Sn(PO_4)_3$ - $a = 8,44$; $c = 23,74$, $V = 1470$, $a_R = 9,28$ Å.

Твердофазний синтез сполук $M_3M^I M^I M^I V(PO_4)_3$ проводили за методикою, описаною раніше. Взаємодія відбувалась за схемою:



Наважки вихідних сполук, розраховані за схемами реакцій, ретельно перетирали та піддавали дериватографічному дослідженню. Значення одержаних та розрахованих за рінаннями реакцій зменшення маси сумішей та температур ендод- та екзоефектів, зафіксованих при дериватографічному аналізі, приведені в табл. 3.

Таблиця 3.

Дані дериватографічного аналізу сумішей для синтезу сполук

$M_3M^I M^I M^I V(PO_4)_3$, M^I - Li, Na, K; M^I - Ni, Co; M^I - Ti, Sn

Формула сполуки	Температура ендоефектів	Втрата маси, %		t^0 заверш. втрати маси	% втрати маси в інтервалах температур, ⁰ С			
		теор.	практ.		200- 210	210- 350	350- 450	450- 600
$Li_3NiTi(PO_4)_3$	170, 200, 280, 340, 620	25,86	24,03	620	16,78	6,23	-	1,02
$Na_3NiTi(PO_4)_3$	85, 165, 400, 410	24,33	23,63	430	17,09	-	6,54	-
$K_3NiTi(PO_4)_3$	65, 120, 140, 250	22,97	22,79	370	19,79	2,32	0,68	-
$Li_3NiSn(PO_4)_3$	160, 190, 270, 350, 600	29,04	24,81	510	11,83	2,86	-	10,22
$Na_3NiSn(PO_4)_3$	65, 160, 170, 370	27,12	26,83	420	18,64	5,91	2,28	-
$K_3NiSn(PO_4)_3$	90, 130, 180, 200, 340, 370	25,44	25,03	410	20,45	2,39	2,19	-
$Li_3CoSn(PO_4)_3$	120, 165, 250, 420	26,0	23,98	410	11,75	2,46	2,18	7,59
$Na_3CoSn(PO_4)_3$	130, 220	24,6	24,6	400	20,59	3,0	1,01	-
$K_3CoSn(PO_4)_3$	90, 150, 225, 270	23,27	23,14	400	19,51	3,24	0,39	-

Ступінчасте прожарювання сумішей проводилось при температурах 200, 350 та 450^oC, а у випадку суміші з карбонатом літію - 600^oC показало, що суттєве зменшення маси для сумішей, що містили Na₂CO₃ та K₂CO₃ відбувається при температурі 200-205^oC та завершується при 350 та 450^oC. Для сумішей з Li₂CO₃ незначне зменшення маси відмічається при 200 і 350^oC, а завершується взаємодія лише при 600^oC. Така відмінність пов'язана з різним характером розкладу сумішей при утворенні рідкої фази. У випадку сумішей, що містили Li₂CO₃ спочатку відщеплюється частина води, а потім, при температурах вище 500^oC, - NH₃, CO₂ та решта H₂O. У випадку калієвих сумішей переважна кількість H₂O та CO₂ втрачається при 205^oC, а при подальшому підвищенні температури до 450^oC виділяється в основному NH₃. Для повної взаємодії в зазначених сумішах необхідне поступове та тривале їх прожарювання при температурі близько 900^oC. Після кожного етапу прожарювання здійснювали контроль за взаємодією. Для одержаних сполук M₃NiSn(PO₄)₃ і MNi₂Sn(PO₄)₃, M - Li, Na, K були досліджені електрофізичні властивості: залежність діелектричної проникливості, опору та діелектричних втрат (tg σ) від температури. Дослідження проводили на спечених зразках у вигляді тонких таблеток (діаметр 14 мм), з нанесеними срібними контактами. Для обох серій зразків температури зміни характеру провідності (рис. 8)

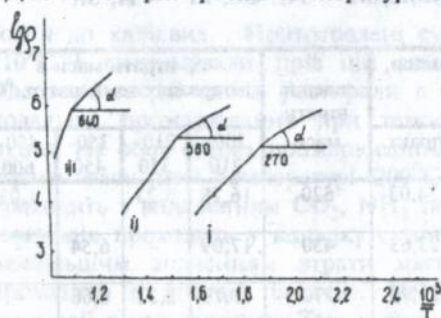


Рис. 8. Залежність провідності від температури для сполук: MNi₂Sn(PO₄)₃, M - Li (I), Na (II), K (III).

фосфати M^IM₂^{II}M^{IV}(PO₄)₃, M^I - Li, Na, K; M^{II} - Ni, Co; M^{IV} - Ti, Zr, Sn відносяться до "насіконоподібних" сполук: вони кристалізуються в структурному типі R3C та ізоструктурні NaZr₂(PO₄)₃. Вказані складні фосфати характеризуються підвищеною іонною провідністю, особливо у випадку сполук з літієм, які характеризуються малими значеннями енергій активації і можуть бути використані для одержання керамічних матеріалів спеціального призначення.

закономірно зростають в ряду від літійвмісних до калійвмісних сполук. Це пояснюється тим, що іон літію найменший за розміром і його рухливість в кристалічній комірці проявляється при значно нижчих температурах. Вимірювання залежності діелектричних втрат від температури для сполук M₃NiSn(PO₄)₃ вказує на наявність аномалій в зростанні tg σ, які можна віднести до зміни типу провідності при відповідних температурах. Підсумовуючи одержані результати, слід відмітити, що складні

Висновки.

1. Встановлені області існування та склад простих та подвійних фосфатів лужних металів та нікелю і кобальту (II).
2. Вперше визначена розчинність оксидів кобальту (II) та нікелю (II) в розплавлених фосфатних системах $M_2O-P_2O_5$, де $M - Li, Na, K$ в широкому діапазоні температур та мольних співвідношень $M_2O:P_2O_5$. Встановлено, що розчинність оксиду кобальту (II) зростає в ряду від літій-фосфатних до калій-фосфатних систем, а оксиду нікелю (II) - в зворотньому порядку.
3. Синтезовані подвійні фосфати нікелю та кобальту (II) і лужних металів, які містять різні фосфатні аніони: $Na_4Ni_3(PO_4)_2P_2O_7$, $Na_4Co_3(PO_4)_2P_2O_7$, $Li_4Co_4(PO_3)_8P_2O_7$, $Na_3Ni_2(PO_3)_3P_2O_7$, $K_2Ni_4(PO_4)_2P_2O_7$, $K_6Ni_3(PO_3)_4(P_2O_7)_2$, $Li_2Ni_4(PO_4)_2P_2O_7$.
4. Встановлена підвищена розчинність оксиду кобальту (II) та визначена область склоутворення в системі $K_2O-CoO-P_2O_5$.
5. Проведений повний рентгеноструктурний аналіз подвійних фосфатів: $KNi(PO_3)_3$, $NaNi(PO_3)_3$, $Na_4Ni_3(PO_4)_2P_2O_7$, $LiNiPO_4$, $Na_2NiP_2O_7$.
6. Визначені оптимальні умови для вирощування монокристалів сполук $Na_4Co_3(PO_4)_2P_2O_7$, $LiNiPO_4$, $Na_4Ni_3(PO_4)_2P_2O_7$, $KNi(PO_3)_3$, $NaNi(PO_3)_3$, $Co(PO_3)_2$, $Na_2NiP_2O_7$, $KNiPO_4$.
7. Методом твердофазного синтезу одержано складні фосфати, що містять два перехідні метали: $M_3^I M^II M^IV(PO_4)_3$ та $M^I M^II M^IV(PO_4)_3$, де $M - Li, Na, K$; $M^II - Ni, Co$; $M^IV - Ti, Zr, Sn$. Вивчені деякі електрофізичні властивості одержаних сполук.

Публікації за темою дисертації:

1. Слободяник Н.С., Нагорный П.Г., Петренко О.В. Взаимодействие в системе $Me_2O-NiO-P_2O_5$, де $Me - Li, Na, K$. // Укр. хим. журн. - 1996. - т. 62. - № 11. - с. 14.
2. Нагорный П.Г., Петренко О.В., Слободяник М.С. Взаємодія в системі $M_2O-CoO-P_2O_5$, де $M - Li, Na, K$. // Доповіді НАН України. - 1997. - № 3. - с. 150-153.
3. Скопенко В.В., Слободяник М.С., Нагорный П.Г., Петренко О.В. Взаємодія в системі $Me_2O-NiO-P_2O_5$, де $Me - Li, K$. // Доповіді НАН України. - 1997. - № 4. - с. 159-163.
4. Капшук А.О., Нагорный П.Г., Петренко О.В. Подвійний фосфат натрію та нікелю (II) з різними фосфатними аніонами. - В кн. Науково-технічний семінар: "Фосфор України". Тези доповідей. Львів. - 1993. с. 208
5. Слободяник М.С., Нагорный П.Г., Петренко О.В. Розчинність та взаємодія оксиду нікелю (II) в розплавлених фосфатах лужних металів. В кн. Науково-технічний семінар: "Фосфор України". Тези доповідей. Львів. - 1993. с. 180

6. Нагорний П.Г., Петренко О.В. Синтез подвійних фосфатів $M_3^I M^{II} M^{IV}(PO_4)_3$. // В кн. Конференція з неорганічної хімії. Тези доповідей. Київ. - 1996. - ч. 2. - с. 165.

АНОТАЦІЇ.

Петренко О.В. Синтез та дослідження подвійних фосфатів лужних металів та нікелю і кобальту (II). Рукопис. Дисертація на здобуття вченого ступеня кандидата хімічних наук зі спеціальності 02.00.01. - неорганічна хімія, Київський університет ім. Тараса Шевченка, Київ, 1997 р.

Дисертація присвячена питанням систематичного вивчення розчинності та взаємодії оксидів нікелю та кобальту (II) в фосфатних розплавах лужних металів в широкому діапазоні температур та мольних співвідношень $M_2O:P_2O_5$. Методами фізико-хімічних досліджень вивчені умови одержання подвійних фосфатів, що містять катіони двох полівалентних металів. Визначені області утворення та склад простих і складних подвійних фосфатів лужних металів та нікелю і кобальту (II). Синтезовано ряд подвійних фосфатів, що містять одночасно два різні фосфатні аніони. Проведено повний рентгеноструктурний аналіз подвійних фосфатів: $KNi(PO_3)_3$, $NaNi(PO_3)_3$, $Na_4Ni_3(PO_4)_2P_2O_7$, $LiNiPO_4$, $Na_2NiP_2O_7$. Визначені оптимальні умови для вирощування монокристалів різних типів подвійних фосфатів. Методом твердофазного синтезу одержано складні фосфати, що містять катіони двох полівалентних металів та вивчені електрофізичні властивості одержаних сполук.

Ключові слова: фосфатні розплави, кобальт, нікель, розчинність, взаємодія, кристалоутворення, подвійні фосфати, рентгеноструктурний аналіз, твердофазний синтез.

Петренко О.В. Синтез и исследование двойных фосфатов щелочных металлов, никеля и кобальта (II). Рукопись. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01. - неорганическая химия, Киевский университет им. Тараса Шевченко, Киев, 1997 г.

Диссертация посвящена вопросам систематического изучения растворения и взаимодействия оксидов никеля и кобальта (II) в фосфатных расплавах щелочных металлов в широком диапазоне температур и мольных соотношений $M_2O:P_2O_5$. Методами физико-химических исследований изучены условия получения двойных фосфатов, содержащие катионы двух поливалентных металлов.

Определены области образования и состав простых и сложных двойных фосфатов щелочных металлов, никеля и кобальта (II). Синтезирован ряд двойных фосфатов, содержащих одновременно два различных фосфатных аниона. Проведен полный рентгеноструктурный анализ двойных фосфатов: $\text{KNi}(\text{PO}_3)_3$, $\text{NaNi}(\text{PO}_3)_3$, $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$, LiNiPO_4 , $\text{Na}_2\text{NiP}_2\text{O}_7$. Определены оптимальные условия для выращивания монокристаллов различных типов сложных фосфатов. Методом твердофазного синтеза получены сложные фосфаты, содержащие катионы двух поливалентных металлов и изучены электрофизические свойства полученных соединений.

Ключевые слова: фосфатные расплавы, кобальт, никель, растворимость, взаимодействие, кристаллообразование, двойные фосфаты, рентгеноструктурный анализ, твердофазный синтез.

Petrenko O.V. The synthesis and research of the double phosphates of manuscript the alkaline metals, the nickel and cobalt. Thesis presented in searching for Candidate of Chemical Sciences degree in the field of inorganic chemistry (00.02.01) - Kyiv Taras Shevchenko University, Kyiv, 1997.

The thesis is dedicated to the questions of systematic study of the dissolution and interaction of the nickel and cobalt oxides in the melted phosphates of the alkaline metals in the wide range of the temperatures and molecular proportion $\text{M}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$. The conditions of receiving of the double phosphates, containing cations of two polyvalent metals have been studied by means of the methods of physical chemistry analysis. The range of formation and composition of simple and complex double phosphates of the alkaline metals, the nickel and cobalt have been defined. The row of the double phosphates containing two different phosphate anions at the same time has been synthesized. The complete X-ray structure analysis of the double phosphates $\text{KNi}(\text{PO}_3)_3$, $\text{NaNi}(\text{PO}_3)_3$, $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$, LiNiPO_4 , $\text{Na}_2\text{NiP}_2\text{O}_7$ has been carried out. The optimum conditions for growing monocrystals of various types of the double phosphates have been determined. The double phosphates containing cations of two polyvalent metals have been obtained by methods of solidphase synthesis and some electrophysical properties of the received compounds have been studied.

Keywords: melted phosphates, nickel, cobalt, dissolution, interaction, crystall formation, double phosphates, complete X-ray structure analysis, solidphase synthesis.



Определение области образования и состава фазовых систем в системе фосфаты-никель и фосфаты-никель-кобальт. Исследования выполнены в рамках программы «Химия и металлургия» (1975-1980 гг.).

Фазовые диаграммы системы фосфаты-никель-кобальт-водород построены на основании данных рентгенографического анализа. Показано, что в системе существуют фазы с составом Ni_2HPO_4 , $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_6\text{O}_{19}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_8\text{O}_{25}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{10}\text{O}_{31}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{12}\text{O}_{37}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{14}\text{O}_{43}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{16}\text{O}_{49}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{18}\text{O}_{55}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{20}\text{O}_{61}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{22}\text{O}_{67}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{24}\text{O}_{73}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{26}\text{O}_{79}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{28}\text{O}_{85}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{30}\text{O}_{91}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{32}\text{O}_{97}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{34}\text{O}_{103}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{36}\text{O}_{109}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{38}\text{O}_{115}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{40}\text{O}_{121}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{42}\text{O}_{127}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{44}\text{O}_{133}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{46}\text{O}_{139}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{48}\text{O}_{145}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{50}\text{O}_{151}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{52}\text{O}_{157}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{54}\text{O}_{163}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{56}\text{O}_{169}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{58}\text{O}_{175}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{60}\text{O}_{181}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{62}\text{O}_{187}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{64}\text{O}_{193}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{66}\text{O}_{199}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{68}\text{O}_{205}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{70}\text{O}_{211}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{72}\text{O}_{217}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{74}\text{O}_{223}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{76}\text{O}_{229}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{78}\text{O}_{235}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{80}\text{O}_{241}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{82}\text{O}_{247}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{84}\text{O}_{253}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{86}\text{O}_{259}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{88}\text{O}_{265}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{90}\text{O}_{271}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{92}\text{O}_{277}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{94}\text{O}_{283}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{96}\text{O}_{289}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{98}\text{O}_{295}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{100}\text{O}_{301}$.

p. 197

Качественная оценка фазовых процессов в системе фосфаты-никель-кобальт-водород. Исследования выполнены в рамках программы «Химия и металлургия» (1975-1980 гг.).

Фазовые диаграммы системы фосфаты-никель-кобальт-водород построены на основании данных рентгенографического анализа. Показано, что в системе существуют фазы с составом Ni_2HPO_4 , $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_6\text{O}_{19}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_8\text{O}_{25}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{10}\text{O}_{31}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{12}\text{O}_{37}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{14}\text{O}_{43}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{16}\text{O}_{49}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{18}\text{O}_{55}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{20}\text{O}_{61}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{22}\text{O}_{67}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{24}\text{O}_{73}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{26}\text{O}_{79}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{28}\text{O}_{85}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{30}\text{O}_{91}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{32}\text{O}_{97}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{34}\text{O}_{103}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{36}\text{O}_{109}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{38}\text{O}_{115}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{40}\text{O}_{121}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{42}\text{O}_{127}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{44}\text{O}_{133}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{46}\text{O}_{139}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{48}\text{O}_{145}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{50}\text{O}_{151}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{52}\text{O}_{157}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{54}\text{O}_{163}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{56}\text{O}_{169}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{58}\text{O}_{175}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{60}\text{O}_{181}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{62}\text{O}_{187}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{64}\text{O}_{193}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{66}\text{O}_{199}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{68}\text{O}_{205}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{70}\text{O}_{211}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{72}\text{O}_{217}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{74}\text{O}_{223}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{76}\text{O}_{229}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{78}\text{O}_{235}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{80}\text{O}_{241}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{82}\text{O}_{247}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{84}\text{O}_{253}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{86}\text{O}_{259}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{88}\text{O}_{265}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{90}\text{O}_{271}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{92}\text{O}_{277}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{94}\text{O}_{283}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{96}\text{O}_{289}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{98}\text{O}_{295}$, $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{P}_{100}\text{O}_{301}$.

p. 197

Підп. до друку 27.11.97 р. Формат 60x84/16. Друк офс.
Папір офс. Друк. арк. Тираж 100 прим. Зам. 1914
Друкарня Південно-Західної залізниці, м. Київ, вул. Лисенка, 6

16
17

100000

AB 39036