УДК 546.185

В.М. Вітер, П.Г. Нагорний

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ ЗАМІЩЕННЯ $(Cu_{1-X}Ni_X)_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ $(0 \le X \le 0.12)$

Синтезовано новий твердий розчин заміщення $(Cu_{1-X}Ni_X)_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ $(0 \le X \le 0.12)$ (моноклінна сингонія, пр.гр. $C2/c$). Крайньою точкою даного твердого розчину є $Cu_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$. Одержані фосфати досліджені методами хімічного та рентгенофазового аналізів, ІЧ-спектроскопії. Утворення інших твердих розчинів на основі $Cu_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ в досліджуваних умовах не виявлено.

На даний час був проведений ряд робіт, в яких досліджувалось ізоморфне заміщення Cu на Co, Ni або Zn у структурі фосфатів міді. Зокрема, на основі $CuHPO_4 \cdot H_2O$ синтезовано обмежені тверді розчини заміщення: $Cu_{1-X}Co_XHPO_4 \cdot H_2O$ $(0 \le X \le 0.20)$, $Cu_{1-X}Ni_XHPO_4 \cdot H_2O$ $(0 \le X \le 0.14)$ та $Cu_{1-Y}Zn_YHPO_4 \cdot H_2O$ $(0 \le Y \le 0.08)$. Всі вони ізоструктурні $CuHPO_4 \cdot H_2O$ (моноклінна сингонія, пр.гр. $P2_1/a$). Крім того, одержано тверді розчини $Cu_{1-Y}Co_YHPO_4 \cdot H_2O$ $(0.41 \le Y \le 0.52)$ та $Cu_{1-Z}Ni_ZHPO_4 \cdot H_2O$ $(0.39 \le Z \le 0.44)$, що утворюють надструктуру відносно $CuHPO_4 \cdot H_2O$. Внаслідок цього для двох останніх твердих розчинів відбувається подвоєння кристалографічного параметра a та спостерігаються якісні відмінності характеру рентгенограм та ІЧ-спектрів (у порівнянні з такими для $CuHPO_4 \cdot H_2O$ та ізоструктурних з ним твердих розчинів) [1, 2]. При заміщенні Cu на Co, Ni або Zn у структурі $Cu_2(OH)PO_4 \cdot xH_2O$ (x = 0.1—0.2) (мінерал лібетеніт) одержано лише тверді розчини, які ізоструктурні останньому [3]. Варто провести аналогічні дослідження і для інших фосфатів міді, зокрема для $Cu_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$. Дана сполука належить до моноклінної сингонії (пр.гр. $C2/c$) [4]. Нами було встановлено, що при заміщенні Cu на Co в $Cu_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ утворюються два твердих розчини $(Cu_{1-X}Co_X)_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ $(0 \le X \le 0.20)$ та $(Cu_{1-Y}Co_Y)_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ $(0.55 \le Y \le 0.65)$. Останній твердий розчин утворює надструктуру (відносно $Cu_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$), для нього відбувається подвоєння значення кристалографічного параметра b у порівнянні з $(Cu_{1-X}Co_X)_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ $(0 \le X \le 0.20)$. Параметри a та c для обох твердих розчинів близькі. Подібні дослідження, що були б присвячені вивченню заміщення Cu на Ni та Zn для $Cu_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$, не проводились.

Метою даної роботи є синтез твердого розчину (твердих розчинів) шляхом ізоморфного заміщення Cu на Ni в структурі $Cu_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$.

Вихідними реагентами для одержання моногідратів середніх фосфатів міді–нікелю служили: H_3PO_4 концентрації 28.2 % мас. і основні карбонати міді (56.42 % мас. Cu) та нікелю (45.89 % мас. Ni). У тефлоновий стаканчик гідротермального реактора вводили задану наважку розчину H_3PO_4, після чого невеликими порціями добавляли суміш основних карбонатів міді та нікелю (при кімнатній температурі). Для вихідних реагентів атомне співвідношення P/(Cu+Ni)=3.00, співвідношення W=Ni/(Cu+Ni)·100 % змінювали від 0 до 100 % мол. включно. Після припинення виділення газу стаканчик закривали кришкою і ставили в гідротермальну бомбу, яку поміщали у термостат. Температура становила 170 °C, час термостатування — 1 доба. Далі гідротермальну бомбу різко охолоджували до кімнатної температури, осад фільтрували, промивали водою, сушили при 80 °C.

В одній з точок було також проведено додатковий синтез при дещо змінених (порівняно з наведеними) співвідношеннях у вихідних реагентах. Для даного експерименту співвідношення у вихідних реагентах становили P/(Cu+Ni)=2.00 (ат.) і W=40 % мол. Решта умов ідентична описаним вище.

Вихідні та синтезовані продукти аналізували наступним чином. Сумарний вміст міді та нікелю визначали зворотним комплексонометричним титруванням у середовищі уротропінового буфера при pH 5.5. Індикатор — ксиленоловий оранжевий, титрант — 0.01 М розчин $ZnSO_4$. Нікель ана-

© В.М. Вітер, П.Г. Нагорний , 2006

Таблиця 1

Характеристики твердого розчину заміщення $(Cu_{1-X}Ni_X)_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ $(0 \le X \le 0.12)$

Реагенти		Синтезовані фосфати						Формула речовини
Cu	Ni	P	Cu	Ni	H_2O	$\frac{P}{Cu+Ni}$	$\frac{H_2O}{P}$	
% мол.		% мас.				ат.		
100	0	15.56	47.39	—	5.03	0.67	0.56	$Cu_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$
90	10	15.57	46.00	1.75	4.81	0.67	0.53	$(Cu_{0.96}Ni_{0.04})_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$
80	20	15.63	43.86	3.28	5.02	0.68	0.55	$(Cu_{0.92}Ni_{0.08})_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$
70	30	15.41	42.22	5.48	5.08	0.66	0.57	$(Cu_{0.88}Ni_{0.12})_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$
60	40	16.31	36.01	8.43	6.42	0.74	0.68	$(Cu_{1-X}Ni_X)_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ $(0 \le X \le 0.12)$ та $Cu_{1-Z}Ni_ZHPO_4 \cdot H_2O$
40	60	17.15	20.03	16.06	15.52	0.94	1.56	
0	100	17.05	—	32.37	19.83	1.00	2.00	$NiHPO_4 \cdot 1.5H_2O$

лізували аналогічно після попереднього маскування міді тіосульфатом [5, 6]. Вміст міді розраховували за різницею. Фосфор визначали гравіметрично хінолін-молібденовим методом [7]. Точність хімічного аналізу відповідала можливостям наведених методів. Рентгенофазовий аналіз (РФА) проводили з допомогою приладу ДРОН-4-07, в точковому режимі (CoK_α-випромінювання, внутрішній стандарт — NaCl). Рентгенограми індиціювали методом найменших квадратів, використовуючи сервісні програми. ІЧ-спектри поглинання зняті на приладі UR-20 в інтервалі хвильових чисел 400—4000 $см^{-1}$, зразки готували методом пресування таблеток з KBr.

Як свідчать дані хімічного аналізу (табл. 1), фосфати, що були синтезовані в області $0 \le W \le 30$ % мол., характеризуються атомними співвідношеннями, близькими до P/(Cu+Ni)=0.67 та H_2O/P =0.50. Тобто за валовим складом вони відповідають формулі $M^{II}_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$, де M^{II} — двовалентний катіон.

Згідно з даними РФА, всі зразки, синтезовані при $0 \le W \le 30$ % мол., мають подібні рентгенограми, які свідчать про їх однофазність. Значення параметрів елементарної комірки для них також близькі (табл. 2). Для $Cu_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ значення параметрів елементарної комірки задовільно узгоджуються з даними роботи [4]. Наведене свідчить про утворення в області $0 \le W \le 30$ % мол. обмеженого твердого розчину заміщення $(Cu_{1-X}Ni_X)_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ $(0 \le X \le 0.12)$ (моноклінна сингонія пр.гр. $C2/c$).

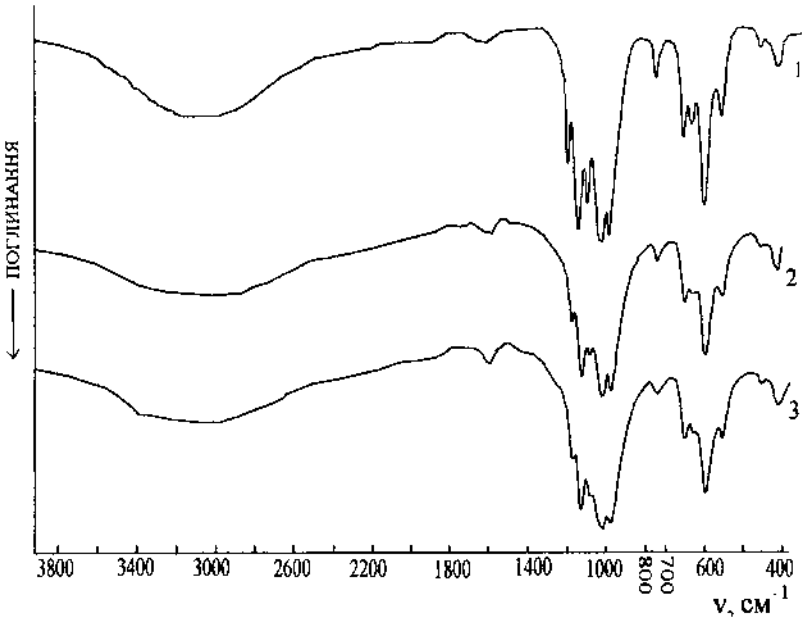
Для фосфатів, одержаних при W>30 % мол. атомні співвідношення складають: P/(Cu+Ni)> 0.67 та H_2O/P>0.50, що вказує на утворення гідрофосфатів. На рентгенограмах зразків, синтезованих при W=40 та W=60 % мол. присутні лінії двох фаз — твердого розчину $(Cu_{1-X}Ni_X)_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ $(0 \le X \le 0.12)$ та описаного раніше твердого розчину $Cu_{1-Z}Ni_ZHPO_4 \cdot H_2O$ (область гомогенності в даних умовах не встановлено). Останній характеризується утворенням надструктури відносно $CuHPO_4 \cdot H_2O$ [2]. З даних хімічного аналізу та РФА випливає, що в суміші, яка утворюється при W=40 % мол., основним компонентом є $(Cu_{1-X}Ni_X)_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ $(0 \le X \le 0.12)$, а в зразку, синтезованому при W=60 % мол., присутній в основному $Cu_{1-Z}Ni_ZHPO_4 \cdot H_2O$.

Для зразка, одержаного в точці W=100 % мол., атомні співвідношення практично рівні P/Ni=1.00 та H_2O/P=2.00, тобто вони відповідають розрахованим для формули $NiHPO_4 \cdot 1.5H_2O$. На рентгенограмі останнього зразка присутні тільки рефлекси $NiHPO_4 \cdot 1.5H_2O$ [8]. Визначені нами параметри елементарної комірки $NiHPO_4 \cdot 1.5H_2O$ (табл. 2) задовільно співпадають з даними цитованого дже-

Таблиця 2

Параметри елементарної комірки синтезованих фосфатів

Речовина	a	b	c	β, град.	V, $нм^3$
	нм				
$Cu_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$	1.7832	0.6207	1.2173	105.47	1.2985
$(Cu_{0.92}Ni_{0.08})_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$	1.7826	0.6261	1.2168	105.60	1.3080
$(Cu_{0.88}Ni_{0.12})_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$	1.7780	0.6517	1.2141	105.30	1.3570
$NiHPO_4 \cdot 1.5H_2O$	0.8330	1.5590	1.2845	—	1.6681



ІЧ-спектри поглинання: *1* — $Cu_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$; *2* — $(Cu_{0.92}Ni_{0.08})_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$; *3* — $(Cu_{0.88}Ni_{0.12})_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$.

рела. Отже, при $W = 100$ % мол. утворюється чистий $NiHPO_4 \cdot 1.5H_2O$.

Як видно з рисунку, ІЧ-спектри $(Cu_{1-X}Ni_X)_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ $(0 \le X \le 0.12)$ подібні між собою в області як валентних, так і деформаційних коливань фосфатного аніона. В області коливань молекул H_2O (близько 3500 $см^{-1}$) спектри також досить подібні. З цього можна зробити висновок про збереження симетрії гратки в цілому.

В проведених нами експериментах не вдалося синтезувати твердий розчин з надструктурою відносно $Cu_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ шляхом заміщення Cu на Ni, в той же час, при заміщенні Cu на Co такий твердий розчин утворюється. Ми вважаємо, що причиною цього є не фактори, які безпосередньо впливають на ізоморфне заміщення, а особливості фазоутворення у дослідженій системі (утворення гідрофосфатів при збільшенні вмісту нікелю у вихідних реагентах).

Спроби одержати в чистому вигляді при $W \ge 40$ % мол. твердий розчин (чи два тверді розчини) на основі $Cu_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ не дали позитивних результатів. Зокрема, зменшення у вихідних реагентах атомного співвідношення P/(Cu+Ni) (з метою запобігання утворенню гідрофосфатів міді–нікелю) виявилось неефективним. Так, якщо у вихідних реагентах P/(Cu+Ni)=2.00 (ат.) і $W = 40$ % мол., то спостерігається одночасне утворення основного фосфату $Cu_2(OH)PO_4 \cdot xH_2O$ ($x = 0.1$—0.2) (чи твердого розчину на його основі).

Таким чином, методом гідротермального синтезу одержано новий твердий розчин заміщення $(Cu_{1-X}Ni_X)_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ $(0 \le X \le 0.12)$, (моноклінна сингонія, пр.гр. *C*2/*c*). Утворення інших твердих розчинів заміщення на основі $Cu_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ в досліджених умовах не відмічено.

РЕЗЮМЕ. Синтезирован новый твердый раствор замещения $(Cu_{1-X}Ni_X)_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ $(0 \le X \le 0.12)$ (моноклинная сингония, пр.гр. *C*2/*c*). Он изоструктурен $Cu_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$, который является крайней точкой данного твердого раствора. Полученные фосфаты исследованы методами химического и рентгенофазового анализов, ИК-спектроскопии. Установлено, что фосфаты $(Cu_{1-X}Ni_X)_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ $(0 \le X \le 0.12)$ имеют схожие рентгенограммы и характеризуются близкими значениями параметров элементарной ячейки. ИК-спектры $(Cu_{1-X}Ni_X)_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ $(0 \le X \le 0.12)$ также подобны. Образование других твердых растворов на основе $Cu_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ в исследуемых условиях не отмечено.

SUMMARY. The new solid solution of substitution $(Cu_{1-X}Ni_X)_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ $(0 \le X \le 0.12)$ has been obtained. Unit sell is monoclinic; sp.gr. *C*2/*c*. Synthesized phosphates were investigated by chemical analysis, X-ray powder diffraction, IR-spectroscopy. The formation of another solid solutions (on the base of $Cu_3(PO_4)2 \cdot H_2O$) did not observed under investigated conditions.

1. *Витер В.Н., Щегров Л.Н.* // Укр. хим. журн. -2002. -**68**, № 4. -С. 74—78.
2. *Нагорний П.Г., Вітер В.М.* // Там же. -2002. -**68**, № 5. -С. 13—16.
3. *Нагорний П.Г., Вітер В.М.* // Там же. -2004. -**70**, № 4. -С. 76—81.
4. *Cuolennec Y., Lecerf A., Riou A., Crerault Y.* // Comp. Rend. Acad. Sci. Paris. Ser. II. -1984. -**299**, № 4. -P. 155—158.
5. *Подчайнова В.Н., Смирнова Л.М.* Медь. -М.: Наука, 1990.
6. *Пешкова В.М., Савостина В.М.* Аналитическая химия никеля. -М.: Наука, 1966.
7. *ГОСТ 20851-75.* Удобрения минеральные: Методы анализа. -М.: Изд-во стандартов, 1986.
8. *JCPDS* International Center for Diffraction Data, № 39–706.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 30.08.2004