

$a=9.6928(2)$ ,  $b=9.7967(2)$ ,  $c=15.8411(3)$  Å,  $\beta=90.390(2)^\circ$ ,  $Z=4$ ). В основе структуры находится анионная подрешетка  $[\text{In}_3(\text{PO}_4)_4]^{3-}$ , которую формируют тройки сочлененных индиевых кислородных полиэдров и четыре типа  $\text{PO}_4$ -тетраэдров. Атомы калия локализованы в трех кристаллографических позициях, размещенных в гексагональных каналах анионной подрешетки.

**SUMMARY.** The results of spontaneous crystallization in molten systems  $\text{M}^{\text{I}}_2\text{O}-\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$  ( $\text{M}^{\text{I}} = \text{Na, K}$ ;  $\text{M}^{\text{III}} = \text{Ga, In}$ ) are presented and discussed. For melts of binary sections  $\text{M}^{\text{I}}\text{PO}_3-\text{M}^{\text{II}}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  and  $\text{M}^{\text{I}}_4\text{P}_2\text{O}_7-\text{M}^{\text{II}}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  containing 10–25 % mol. of trivalent metal's oxides the fields of  $\text{InPO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{In}(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{K}_3\text{In}_3(\text{PO}_4)_4$  and  $\text{KIn}(\text{MoO}_4)_2$  phase formation were determined. The structure of a novel phosphate  $\text{K}_3\text{In}_3(\text{PO}_4)_4$  (monoclinic system, space group  $P2_1/n$ ;  $a = 9.6928(2)$ ,  $b = 9.7967(2)$ ,  $c = 15.8411(3)$  Å,  $\beta = 90.390(2)^\circ$ ,  $Z=4$ ) was determined by X-Ray single crystal diffraction. It is based on anionic sublattice  $[\text{In}_3(\text{PO}_4)_4]^{3-}$  built up from ternary connected indium polyhedra and four phosphate tetrahedral. Potassium atoms occupy three crystallographic positions and are located in channels of the lattice.

1. Слободяник Н.С. Дис. ... докт. хим.наук. -Киев, 1987.
2. Тимофеева В.А. Рост кристаллов из растворов-расплавов. -М.: Наука, 1978.
3. Terebilenko K.V., Zatonvsky I.V., Slobodyanik N.S. et al. // J. Solid State Chem. -2007. -**180**. -P. 3351–3359.
4. Hidouri M., Sendi N., Wattiaux A. et al. // J. Phys. Chem. Solids . -2008. -**69**. -P. 2555–2558.

5. Zatonvsky I.V., Terebilenko K.V., Slobodyanik N.S. et al. // J. Solid State Chem. -2006. -**179**. -P. 3565–3570.
6. Amara M.B., Dabbabi M. // Acta Crystallogr., Sect. C. -1987. -**C43**. -P. 616–618.
7. Armand P., Beaurain M., Ruffle B. et al. // J. Cryst. Growth. -2008. -**310**. -P. 1455–1459.
8. Бойко П.С. Дис. ... канд. хим. наук. -Київ, 2006.
9. Nakae H., Kihara K., Okuno M. et al. // Zeitschrift fur Kristallographie. -1995. -**210**. -P. 746–753.
10. Peltier V., Deniard P., Brec R. et al. // C. R. Acad. Sci. Paris. -1998. -**1**. Ser. IIc. -P. 57–62.
11. Arakcheeva A., Chapuis G., Petricek V. et al. // Acta Crystallogr. Sect. B. -2003. -**B59**. -P. 17–27.
12. Мохосоев М.В., Алексеев Ф.П., Бутуханов В.Л. Двойные молибдаты и вольфраматы. -Новосибирск: Наука, 1981.
13. Sheldrick G.M. SHELXS97 and SHELXL97. Programs for Crystal Structure solution and refinement. -University of Gottingen, Germany, 1997.
14. Pakhomov V.J., Fedorov P.M., Okunera A.S. et al. // Koord. Khim. -1977. -**3**. -P. 765–767.
15. Kravchenko V.B. // Zh. Strukt. Khim. -1971. -**12**. -P. 1108–1110.
16. Tang X.-J., Lachgar A. // Inorg. Chem. -1998. -**37**. -P. 6181–6185.
17. Lii K.-H., Ye J.J. // J. Solid State Chem. -1997. -**131**. -P. 131–137.
18. Tang X.-J., Lachgar A. // Z. Anorg. Allg. Chem. -1996. -**622**. -P. 513–517.
19. Lii K.-H. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. -1996. -№ 3. -P. 815–818.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка  
НТК „Інститут монокристалів” НАН України, Харків

Надійшла 27.09.2009

УДК 66:628.1

Г.И. Гринь, Е.А. Семенов

## ПОЛУЧЕНИЕ МАНГАНИТОВ НИКЕЛЯ ПРИ ОСАЖДЕНИИ ГИДРОКСИДОВ $\text{Mn(II)}$ И $\text{Ni(II)}$ В ПРИСУТСТВИИ $\text{H}_2\text{O}_2$

Обобщены известные и получены новые данные по осаждению соединений марганца и никеля из растворов в нейтральных и слабощелочных растворах. Изучено влияние на осаждение гидроксидов марганца и никеля концентрации реагентов, температуры и времени осаждения. Установлено, что в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит значительное соосаждение соединений марганца и никеля из растворов, по сравнению с осаждением без  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к двойным оксидам и гидроксидам некоторых металлов, таких, как, литий, медь, кобальт, марганец, никель, в Украине и за ее преде-

лами. Известно, что эти соединения обладают ценными свойствами, в том числе и полупроводниковыми. Поэтому они находят широкое применение в полупроводниковой технике в качестве

© Г.И. Гринь, Е.А. Семенов, 2010

материалов для сенсоров, терморезисторов и т.д. Одним из таких примеров может служить двойной оксид никеля и марганца  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  [1—4].

Авторы работ [3—4] изучали превращения в системе  $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{—Mn}(\text{OH})_2$  при температуре 20—1100 °С. Гидроксиды  $\text{Mn}(\text{II})$  и  $\text{Ni}(\text{II})$  были получены из водного раствора их солей химическим осаждением при мольном соотношении в осадке  $\text{Ni}(\text{OH})_2 : \text{Mn}(\text{OH})_2 = 2:1$ . После фильтрации суспензию нагревали до указанных выше температур. Были установлены параметры образования следующих марганцево-никелевых соединений:  $\text{Ni}_6\text{MnO}_8$ ,  $\text{NiMnO}_3$ ,  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ ,  $(\text{Ni}, \text{Mn})_3\text{O}_4$ .

В работе [5] изучали фазовые превращения при термообработке системы  $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{—Mn}(\text{OH})_2$  при различных мольных соотношениях  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  и  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ . При нагревании в указанной системе были установлены параметры образования  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ . Для водных растворов определено, что при длительном кипячении полученной суспензии смеси гидроксидов  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  и  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  при соотношении 1:2 конечным продуктом является только  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ , при других соотношениях продукты кипячения различные. В качестве продуктов осаждения при кипячении суспензии гидроксидов авторы выделяют:  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$ , гидрогаусманит,  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ .

Авторы работы [6], используя термогидролиз в среде воздуха и водяного пара из смеси хлоридов  $\text{Ni}(\text{II})$  и  $\text{Mn}(\text{II})$  при их мольном соотношении 1:2, при 600 °С в течение 25—30 мин синтезировали  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ .

Для получения материала, применяемого в производстве электрических источников питания, добавляли  $\text{H}_2\text{O}_2$  при осаждении в растворы, содержащие ионы марганца и никеля для окисления  $\text{Mn}(\text{II})$  [4]. Нами было сделано предположение о возможности образования манганитов никеля при осаждении из водных растворов гидроксидов марганца и никеля путем окисления  $\text{Mn}(\text{II})$  пероксидом водорода в нейтральных и щелочных средах. Данных по влиянию концентрации реагентов, pH, температуры, времени на осаждение  $\text{NiMnO}_3$  и  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  в литературе нами не найдено.

Цель этой работы — изучение возможности получения манганитов никеля при осаждении гидроксидов  $\text{Ni}(\text{II})$  и  $\text{Mn}(\text{II})$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$  в нейтральных и слабощелочных средах.

Для исследований использовали растворы соответствующих солей  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

квалификации ч.д.а. Приготовленные растворы содержали 1—30 г/л марганца и 0.75—20 г/л никеля. Во всех экспериментах в растворе выдерживали мольное отношение  $\text{Ni}$  к  $\text{Mn}$ , равное 1.1—1.5. Содержание ионов никеля и марганца в растворах контролировали методом атомно-абсорбционной спектроскопии с помощью спектрофотометра марки AAS3 фирмы Carl Zeiss. Изменение концентрации ионов водорода в растворе и окислительно-восстановительного потенциала раствора измеряли с помощью pH-метра типа pH-чекер 1 и ORP-метр фирмы Hanna Instrument. Перемешивание в реакционном объеме осуществляли магнитной мешалкой с контролируемым числом оборотов. Концентрацию ионов водорода в растворе изменяли добавлением мелких порций по 0.1—0.2 см<sup>3</sup> раствора  $\text{NaOH}$  [7].

Изучение влияния pH на изменение концентрации ионов марганца и никеля в растворе и степень осаждения ( $\alpha$ ) проводили при концентрации ионов марганца 1002.00—988.70 мг/л, никеля — 905.57—754.70 мг/л и температуре 295 К.

Влияние температуры на степень осаждения гидроксидов марганца и никеля из растворов: концентрация ионов марганца — 1.0035 г/л, никеля — 0.7593 г/л, pH 9.0, время осаждения 0.5 ч. Исследования проводили без добавления  $\text{H}_2\text{O}_2$  и в присутствии 2.072 г/л  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Влияние времени на осаждение гидроксидов марганца и никеля исследовали для растворов, содержащих 1.0035 г/л марганца, 0.7593 г/л никеля, при pH 9.0, температуре 295 К и концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  2.072 г/л.

Твердофазные продукты осаждения (гидроксиды металлов) промывали дистиллированной водой и высушивали до постоянной массы при 60—100 °С в сушильном шкафу (СНОЛ-3,5). Продукты анализировали с использованием рентгенофазового анализа (установка ДРОН-3М) с  $\text{CuK}\alpha$ -излучением и инфракрасной спектроскопии пресованных с KBr образцов (спектрофотометр Spectord M80). Исследованию подвергали только свежееосажденные осадки.

Известно свойство  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  к соосаждению из растворов с гидроксидами  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , которое объясняется близостью pH осаждения гидроксидов. При осаждении из растворов, содержащих ионы марганца и цинка, вследствие быстрого старения  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  происходит дальнейшее взаимодействие компонентов с образованием  $\text{ZnMnO}_3$  [8]. Из работы

**Влияние pH на остаточную концентрацию ( $C$ , мг/л) ионов марганца и никеля в растворе, степень осаждения ( $\alpha$ , %)**

Осаждение без $H_2O_2$					Осаждение в присутствии $H_2O_2$				
pH	$C_{Mn}$	$C_{Ni}$	$\alpha_{Mn}$	$\alpha_{Ni}$	pH	$C_{Mn}$	$C_{Ni}$	$\alpha_{Mn}$	$\alpha_{Ni}$
6.20	1002.00	754.70	0.00	0.00	6.20	988.70	905.57	0.00	0.00
6.85	1002.00	754.70	0.00	0.00	6.35	988.70	905.57	0.00	0.00
7.95	884.50	459.30	11.73	39.14	6.70	988.70	905.57	0.00	0.00
8.50	660.30	57.30	34.10	92.41	8.00	178.70	13.78	81.93	98.48
9.00	605.30	19.10	39.59	97.47	8.50	71.06	2.41	92.81	99.73
9.05	510.29	16.91	49.07	97.76	8.90	17.55	1.18	98.22	99.87
9.40	306.00	4.20	69.46	99.44	9.55	0.38	0.21	99.96	99.98
9.85	49.20	2.40	95.09	99.68	9.85	0.01	0.27	100.00	99.97

Е.Я. Роде известно, что при окислении иона  $Mn^{2+}$  пероксидом водорода в зависимости от условий образуется либо  $MnOOH$ , либо  $MnO_2$  или их смесь. Поэтому вероятность образования химического соединения, например  $NiMn_2O_4$ , при осаждении в присутствии  $H_2O_2$  может возрастать.

Результаты изучения влияния pH на изменение концентрации ионов марганца и никеля в растворе и степень осаждения ( $\alpha$ , %) показаны в таблице. Из полученных данных видно, что в присутствии пероксида водорода происходит значительное снижение концентрации обоих металлов в растворе, по сравнению с осаждением в его отсутствие. В отсутствие  $H_2O_2$  степень осаждения для двух металлов ( $\alpha = 95\%$ ) достигается только при  $pH \geq 9.85$ , в присутствии  $0.66$  г/л  $H_2O_2$  уже при  $pH \geq 8.70$  достигается их значительное осаждение. Это может быть объяснено химическим взаимодействием между соединениями никеля и марганца, в результате которого образуется малорастворимое соединение  $NiMn_2O_4$ .

Известно, что свежесозаженная смесь гидроксидов  $Ni(OH)_2$  и  $Mn(OH)_2$  в соотношении 1:2 рентгеноаморфна [5]. По результатам исследователей [4] для этой системы при соотношении  $Ni(OH)_2 : Mn(OH)_2 = 2:1$  высушенные при  $60^\circ C$  продукты осаждения аморфны, а просушенные при  $200^\circ C$  содержат  $83\%$  аморфных продуктов.

Исследование состава продуктов, полученных при  $pH 8.50-9.0$ , без добавления  $H_2O_2$  перед осаждением и в его присутствии методом рентге-

нофазового анализа показало, что в продуктах осаждения всегда присутствует  $\alpha-3Ni(OH)_2 \cdot 2H_2O$ . Пики на дифрактограммах размыты, при этом идентифицировать какие-либо соединения марганца, а также манганиты никеля не удалось.

В работах [5, 9, 10] авторы приводят и описывают результаты ИК-спектроскопии  $NiMn_2O_4$ ,  $ZnMn_2O_4$  и  $\beta-Mn_3O_4$ . Для перечисленных соединений при значении волнового числа  $\nu = 400-4000$   $cm^{-1}$  характерно наличие только двух полос поглощения —  $520$  и  $630$   $cm^{-1}$ .

Результаты анализов ИК-спектроскопии продуктов осаждения, полученных при  $pH 9.0$ , температуре  $298$  К и времени осаждения  $1$  ч, как в отсутствие  $H_2O_2$ , так и при его содержании  $0.66$  г/л, показаны на рис. 1. На спектрах присутствуют полосы поглощения, характерные для гидроксидов марганца, никеля, а также для воды. Кроме этого, продукты осаждения, полученные в отсутствие  $H_2O_2$ , характеризуются наличием ионов  $CO_3^{2-}$ , что объясняется легкой карбонизацией осадка и со-

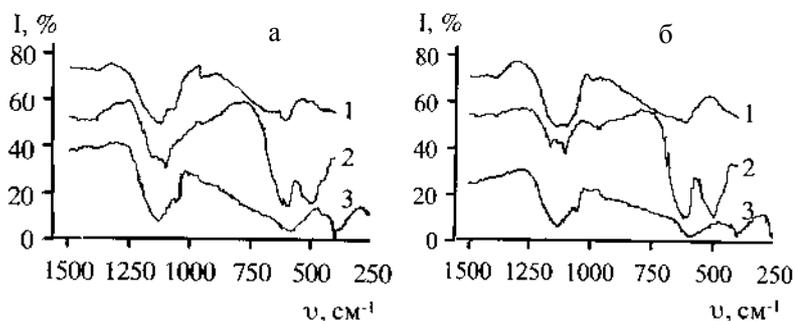


Рис. 1. ИК-спектры гидроксидов никеля (1), марганца (2) и смеси гидроксидов (3), полученных при осаждении в отсутствие (а) и в присутствии (б)  $H_2O_2$ .

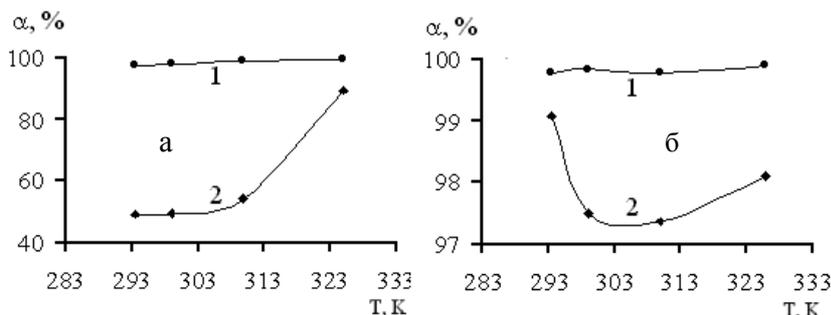


Рис. 2. Осаждение соединений никеля (1) и марганца (2) в отсутствие (а) и в присутствии (б)  $H_2O_2$ .

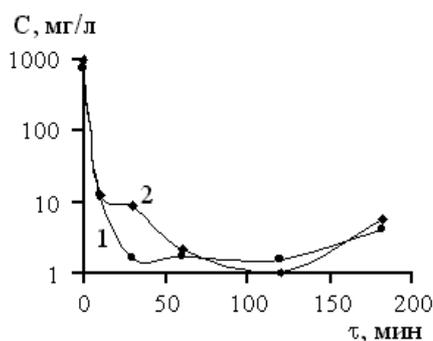


Рис. 3. Влияние времени на осаждение соединений никеля (1) и марганца (2).

гласуется с данными других исследователей. На ИК-спектрах у образца, полученного в отсутствие  $H_2O_2$ , имеются еще и полосы поглощения  $400$  и  $585\text{ см}^{-1}$ , а у образца, синтезированного в присутствии  $H_2O_2$ , вместо полосы  $585\text{ см}^{-1}$  имеется полоса поглощения  $600\text{ см}^{-1}$  [11].

В работе [4] с помощью ИК-спектроскопии было установлено, что осадки, прокаленные при  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , имеют состав:  $8\%$  аморфных компонентов,  $47\%$   $Ni_6MnO_8$ ,  $45\%$   $NiMnO_3$ . При этом на спектрах, кроме полос  $460$  и  $500\text{ см}^{-1}$ , имеется широкая полоса  $570\text{—}610\text{ см}^{-1}$ , как и в результатах наших экспериментов.

Данные по осаждению гидроксидов марганца и никеля из растворов при температурах  $293\text{—}333\text{ K}$  представлены на рис. 2.

Ход кривой 2 на рис. 2, а можно объяснить увеличением скорости окисления ионов марганца кислородом воздуха с ростом температуры, в результате чего образуются  $MnOOH$  и  $Mn_3O_4$ , менее растворимые, чем  $Mn(OH)_2$ . Наличие минимума для марганца (кривая 2) на рис. 2, б можно объяснить увеличением скорости разложения  $H_2O_2$ , а отсюда уменьшением ее концентрации в раство-

ре с увеличением температуры. Увеличение степени осаждения при температуре более  $313\text{ K}$  на этой же кривой объясняется возрастанием скорости окисления ионов марганца.

Результаты исследований по изучению влияния времени на осаждение гидроксидов марганца и никеля представлены на рис. 3, из которых видно, что при достижении времени осаждения  $120$  мин в растворе наблюдается минимальная концентрация ионов металлов. При дальнейшем увеличении времени осаждения концентрация ионов металлов в растворе возрастает, что можно объяснить растворяющей способностью  $H_2O_2$  по отношению к гидроксидам металлов.

Авторы работы [12] при изучении осаждения  $Ni(OH)_2$  и  $Ni(OH)_2 \cdot NiCO_3$  в присутствии  $H_2O_2$  объясняют это явление так же:  $H_2O_2$  растворяет более мелкие частицы, что впоследствии способствует образованию более крупных частиц.

Таким образом, в проведенной работе получены новые данные по осаждению гидроксидов марганца и никеля при их одновременном присутствии в растворе. Обнаружено, что при осаждении соединений марганца и никеля из растворов в присутствии  $H_2O_2$  происходит увеличение степени осаждения гидроксидов марганца и никеля из растворов. Методом ИК-спектроскопии косвенно установлено взаимодействие между гидроксидными соединениями марганца и никеля с возможным образованием манганитов никеля. Показано, что  $H_2O_2$  проявляет легкую растворяющую способность по отношению к гидроксидам марганца и никеля.

**РЕЗЮМЕ.** Узагальнено відомі та отримано нові дані з осадження сполук мангану та нікелю з розчинів у нейтральних та слаболужних розчинах. Досліджено вплив на осадження гідроксидів мангану та нікелю концентрації реагентів, температури та часу осадження. Встановлено, що у присутності  $H_2O_2$  відбувається значне осадження сполук мангану та нікелю з розчинів, у порівнянні з осадженням без  $H_2O_2$ .

**SUMMARY.** Are generalized known and are received the new data on precipitation of compounds of manganese and nickel from solutions in neutral and alkaliescent solutions. Influence on precipitation of hydroxide manganese and nickel of concentration of reagents, temperatures and

time of precipitation is investigated. It is established, that in presence  $H_2O_2$  occurs significant coprecipitation compounds of manganese and nickel from solutions, in comparison with precipitation without  $H_2O_2$ .

1. Rongji Chen, Zavalij P.Y., Whittingham M.S. et al. // J. Mater. Chem. -1999. -9. -P. 93—100.
2. Bodak O., Aksehrud L., Demchenko P. et al. // J. Alloys Comp. -2002. -347. -P. 14—23.
3. Frantisek K., Tomas G., Dornicak V., Stopka P. // The 5th Conf. on Solid State Chemistry 2002, July 7th–12th 2002, Bratislava, Slovak Republic.
4. Kovanda F., Grygar T., Dornicak V. et al. // J. Solid State Sci. -2003. -5. -P. 1019—1026.
5. Новосадова Е.Б., Чальый В.П. // Неорган. материалы. -1976. -12, № 9. -С. 1618—1622.

6. Мильнер А.А., Путивльський В.В., Запольський А.К. // Химия и технол. воды. -1983. -5, № 4. -С. 343—347.
7. Семенов Е.А. // Автореф. дис. ... канд. техн. наук. -Харьков, 2005.
8. Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа. -М.: Химия, 1970.
9. Чальый В.П., Новосадова Е.Б. // Неорган. материалы. -1971. -VII, № 7. -С. 1192—1195.
10. Чальый В.П., Новосадова Е.Б. // Укр. хим. журн. -1970. -№ 8. -С. 755—759.
11. Гринь Г.И., Козуб П.А., Семенов Е.А. // Вісн. НТУ "ХПІ". Зб. наук. праць. Тематичний випуск: Хімія, хімічні технології та екологія. -Харків: НТУ "ХПІ", 2004. -№ 14. -С. 11—14.
12. Максін В.И., Стандритчук О.З., Ахмедов М.И., Валуйская Е.А. // Химия и технол. воды. -1986. -8, № 6. -С. 12—15.

Национальный технический университет  
"Харьковский политехнический институт"

Поступила 10.06.2009

УДК 547.1'128:66.011.004.12

С.Н. Зыбайло, Ю.Р. Эбич, Ю.В. Емельянов, С.Н. Кузьменко, Н.Я. Кузьменко

## РАСЧЕТ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АЛКОКСИТИТАНАТОВ ПО ИХ ХИМИЧЕСКОМУ СТРОЕНИЮ

Исходя из строения кристаллической фазы двуокиси титана в рутиле и параметра ее растворимости с использованием метода атомных инкрементов выполнены расчеты ван-дер-ваальсового объема и эффективной энергии когезии атома титана, корректность которых проверена по известным параметрам тетрабутоксититана. Проведена оценка основных физико-химических характеристик ряда алкоксититанатов, используемых в синтезе олигомеров и полимеров.

За последние годы вследствие возрастающего практического значения элементоорганических соединений наблюдается быстрое развитие их химии и технологии. Элементоорганические олигомеры и полимеры интересны как с практической, так и теоретической точки зрения, поскольку такие полимеры, содержащие неорганические элементы в цепях, относятся к первым представителям соединений из малоизученной области между органическими полимерами и неорганическими веществами. Элементоорганические соединения и полимеры на их основе должны уменьшить существенный качественный разрыв по таким свойствам, как теплостойкость, эластичность, растворимость [1].

В настоящее время из элементоорганических

соединений практический интерес представляют эфиры ортотитановой кислоты и продукты их гидролиза — полиалкилтитанаты. В частности, тетрабутоксититан и полибутилтитанат используют как компоненты теплостойких красок, они являются катализаторами отверждения эпоксидных полимеров и отвердителями полиорганосилоксанов, катализаторами различных реакций переетерификации и др. [1].

Лабораторные методы синтеза органических ортотитанатов известны с 50-х годов XX века [2], промышленные методы описаны в работах [1, 3]. Свойства наиболее широко исследованных алкоксититанатов приведены в табл. 1.

При синтезе олигомеров и полимеров на основе известных, а также вновь синтезируемых ал-

© С.Н. Зыбайло, Ю.Р. Эбич, Ю.В. Емельянов, С.Н. Кузьменко, Н.Я. Кузьменко, 2010