

П. Г. Нагорний, З. І. Корнієнко, Р. С. Бойко, Н. О. Городилова,
член-кореспондент НАН України М. С. Слободяник

Синтез подвійних фосфатофторидів лужних металів та нікелю (II)

Complex fluorophosphates of nickel and alkali elements M_2NiPO_4F ($M = Li, Na$) have been synthesized from flux melts of the system of fluorophosphates. The synthesis conditions and the existence area of synthesized phosphates are pointed out. The obtained compounds are investigated by X-ray FA, IR spectroscopy and quantitative analyses.

Подвійні фторофосфати лужних та полівалентних металів, зокрема d-металів є перспективними неорганічними матеріалами з цінними фізико-хімічними властивостями. Найбільше застосування вони знаходять як матеріали з нелінійно-оптичними, сегнетоелектричними та електрофізичними характеристиками. Вперше подвійні фторофосфати було одержано взаємодією у водному розчині, гідротермальним способом у суміші з іншими подвійними фосфатами або твердофазовим синтезом [1, 2] Сполуки, отримані таким чином, здебільшого мають нестехіометричний склад, забруднені домішками. Зазначений спосіб не дає змоги отримати широкий ряд фторофосфатів. Непрямий синтез останніх, описаний авторами статті [3], також має ряд недоліків.

У роботі [4] авторами запропоновано синтез складних фторофосфатів лужних та полівалентних металів методом ізотермічного насичення фторофосфатних розплавів оксидом металу з подальшою кристалізацією розчинів-розплавів. Таким способом одержано ряд подвійних фторофосфатів: $M_2M^{III}P_2O_7F$, $M^I M^{III}PO_4F$, $M_2M^{III}P_2O_7F_2$, $M_3M^{III}(PO_4)_2F_3$ та $M_5M^{III}(PO_4)_2F_2$, де M^I – Li, Na, K; M^{III} – Fe та Cr, що привертає увагу не тільки можливістю синтезу нових сполук, а й можливістю їх отримання в монокристалічному стані.

Пошук умов синтезу фторофосфатів лужних металів і нікелю представляє інтерес, оскільки процеси утворення таких фторофосфатів повністю не досліджені [5].

Метою авторів даного повідомлення було синтезувати складні фторофосфати нікелю та лужних металів з фосфатофторидних розплавів. Одержані сполуки Li_2NiPO_4F та Na_2NiPO_4F синтезовані в системі $MPO_3 - MF - NiO$, де M – Li, Na відповідно, за методикою розчин-розплавної кристалізації.

Для синтезу фторофосфату Li_2NiPO_4F використовували область фторидметафосфатної системи літію з мольним співвідношенням $LiPO_3 : LiF$ від 1 : 1 до 1 : 2,3. Діапазон існування сполуки Na_2NiPO_4F дещо ширший: $NaPO_3 : NaF$ від 1,5 : 1 до 1 : 2,3. Мольний вміст NiO дорівнював 10 й 20% для літійової та натрієвої систем відповідно.

Розраховані кількості безводного метафосфату лужного металу та оксиду нікелю сплавляли в печі шахтного типу протягом 2–3 год у межах температур від 850 до 950 °С залежно від вихідного мольного співвідношення $MPO_3 : MF$ (M – Li, Na). У розплав додавали розраховану наважку фториду лужного металу (при 850–950 °С) та знижували температуру до 800–850 °С. Гомогенізація розплавів відбувалася протягом 15–20 хв, після чого відкрystalізовували отримані розплави протягом 2–4 год шляхом повільного зниження температури до 700 °С. Швидкість охолодження становила 15–20 град/год. У результаті викристалізо-

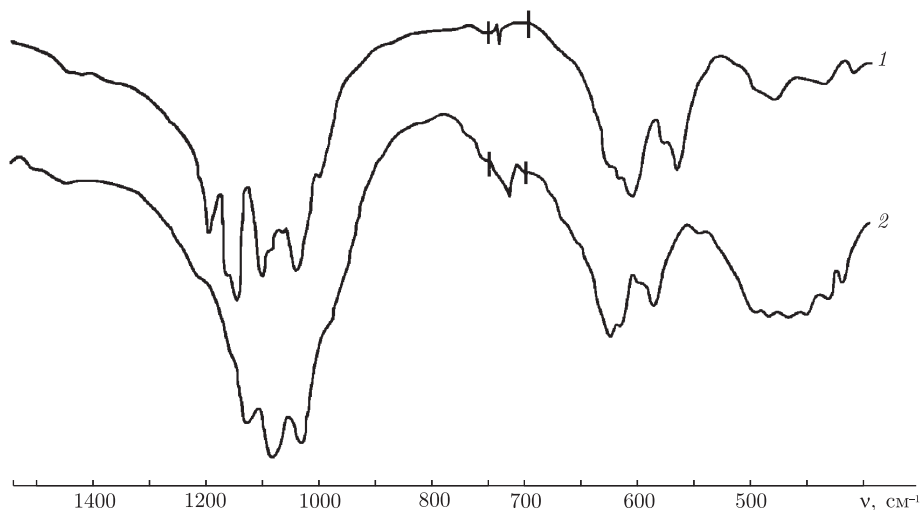


Рис. 1. ІЧ-спектри одержаних сполук:
1 – $\text{Na}_2\text{NiPO}_4\text{F}$; 2 – $\text{Li}_2\text{NiPO}_4\text{F}$

увалися фторофосфати відповідного лужного металу і нікелю (II). Рідкі фази зливали, а утворені тверді фази відмивали від решток розплаву водою при нагріванні.

Кристалічні сполуки досліджували фізико-хімічними методами аналізу. Хімічний аналіз полікристалічного порошку проводили на вміст фтору, фосфору та нікелю відповідно методик [6, 7], кількість лужного металу визначали за допомогою атомно-адсорбційного спектрофотометричного аналізу (табл. 1). Наявність відповідних аніонів у складі сполук доведено за допомогою ІЧ спектроскопії (рис. 1).

ІЧ-спектри зразків знімали на приладі UR-10 у таблетках з КВг в області $400\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$. ІЧ-спектр сполуки $\text{Li}_2\text{NiPO}_4\text{F}$ містить характеристичні смуги поглинання $\nu_{\text{as}}\text{PO}_4^{3-}$ -аніонів в області $1035\text{--}1125\text{ cm}^{-1}$, коливання νMO та $\delta_s, \delta_{\text{as}}\text{P-O}$ проявляються в області $500\text{--}625\text{ cm}^{-1}$, смуги поглинання в області $415\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ відповідають коливанням кристалічної ґратки. Фторофосфат $\text{Na}_2\text{NiPO}_4\text{F}$, згідно з даними ІЧ спектроскопії, віднесено до низькосиметричних сингоній, оскільки смуги поглинання в області $960\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ мають досить складний характер, коливання зв'язку νMO проявляються в області $550\text{--}630\text{ cm}^{-1}$, коливання $430\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ віднесено до коливань кристалічної ґратки.

Дифрактограми порошку рееструвалися на дифрактометрі Дрон-3.0 з випромінюванням $\text{CuK}\alpha$ зі швидкістю руху лічильника 2 град/хв (табл. 2). Фторофосфат $\text{Li}_2\text{NiPO}_4\text{F}$ кристалізується в орторомбічній сингонії, пр. гр. Pnma , параметри кристалічної ґратки, нм: $a = 1,0470(2)$, $b = 0,6298(0)$, $c = 1,0842(6)$, що добре корелюють з даними роботи [5].

Таким чином, у результаті проведених досліджень вперше методом розчин-розплавної кристалізації отримані подвійні фторофосфати нікелю; наведено склад вихідних розплавів

Таблиця 1. Результати кількісного хімічного аналізу одержаних сполук

Сполука	M_2O , %		P_2O_5 , %		NiO , %		F^- , %	
	розраховано	знайдено	розраховано	знайдено	розраховано	знайдено	розраховано	знайдено
$\text{Li}_2\text{NiPO}_4\text{F}$	16,04	15,43	37,97	37,05	40,11	41,14	10,16	9,34
$\text{Na}_2\text{NiPO}_4\text{F}$	28,3	27,1	32,42	31,92	34,25	35,12	8,68	7,88

Таблиця 2. Рентгенометричні характеристики одержаних фторфосфатів

Li ₂ NiPO ₄ F		Na ₂ NiPO ₄ F	
<i>I</i> / <i>I</i> ₀ , %	<i>d</i> , нм	<i>I</i> / <i>I</i> ₀ , %	<i>d</i> , нм
75	0,5051	41	0,5098
100	0,5014	67	0,5010
87	0,4683	31	0,4807
10	0,3806	72	0,3902
55	0,3422	100	0,3565
68	0,2924	33	0,2324
5	0,2902	13	0,2821
25	0,2807	50	0,2707
7	0,2525	10	0,2602
65	0,2507	5	0,2422
33	0,2480	13	0,2324
13	0,2341	66	0,2225
10	0,2304	7	0,2104
13	0,2210	65	0,2007
15	0,2200	34	0,2904
65	0,2121	14	0,2798
5	0,1913	17	0,1600
8	0,1903	5	0,1521
8	0,1897	7	0,1403
15	0,1827	8	0,1327
23	0,1806	—	—
18	0,1798	—	—

та умови синтезу. Сполуки ідентифіковано за допомогою хімічного та фізико-хімічних методів аналізу. Розраховані кристалографічні параметри сполук добре корелюють з відомими з літератури.

1. Yakubovich O. V., Mel'nikov O. K. Crystal structure of K₂Mn₂P₂O₇F₂. Crystal chemistry of diorthophosphates of Fe and Mn // Crystallogr. – 1991. – **36**. – P. 334–341.
2. Якубович О. В., Мельников О. К. Кристаллическая структура (Cs_{0,92}K_{0,08})NaFe₉[PO₄]₂ // Кристаллография. – 1990. – **35**, № 5. – С. 1122–1125.
3. Dutreilh M., Chevalier C., El-Ghozzi M. et al. Synthesis and crystal structure of a new lithium nickel fluorophosphate Li₂[NiF(PO₄)] with an ordered mixed anionic framework // Solid State Chem. – 1999. – **142**, No 1. – P. 1–5.
4. Корнієнко З. І. Подвійні фосфати одно- та тривалентних металів: Дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01. – Київ, 1997. – 181 с.
5. Yakubovich O. V., Karimova O. V., Mel'nikov O. K., Belik A. A. The mixed anionic framework in the structure of Na₂MnPO₄F // Acta Crystallogr. Sect. C. – 1997. – **53**. – P. 395–397.
6. Гиллебранд В. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А. Практическое руководство по неорганическому анализу. – Москва: Госхимиздат, 1960. – 1111 с.
7. Пешкова В. М., Савостина В. М. Аналитическая химия Ni. – Москва: Наука, 1966. – 204 с.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 26.06.2007