

## НЕОРГАНІЧНА, АНАЛІТИЧНА ТА ФІЗИЧНА ХІМІЯ

*І. Д. Жилияк, В. А. Копілевич\*, Л. В. Войтенко\*,  
Д. А. Савченко\*, Н. М. Прокопчук\**

*Уманський національний університет садівництва  
\* Національний університет біоресурсів і природокористування, м.Київ*

УДК 546.47:543.226

## СИНТЕЗ І ТЕРМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГЕТЕРОМЕТАЛЬНОГО АКВААМІНОДИФОСФАТУ $\text{NiCuP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$

Одержання і вивчення термічних властивостей фосфатів нікелю та купруму є актуальним [1, 2, 3], оскільки із застосуванням методу термічного аналізу можна встановити не лише умови утворення, а й склад продуктів нагрівання, окремі з яких знайшли застосування як каталізатори, люмінофори, пігменти тощо [4, 5, 6]. Крім того, послідовність термічних перетворень твердих гетерометальних координаційних сполук – аміачних поліфосфатів нікелю(II)-купруму(II), практично не вивчено, а тому ці процеси представляють інтерес з точки зору теорії і практики неорганічної хімії.

Метою даної роботи є вивчення послідовності термічних перетворень гетерометального акваамінодифосфату нікелю(II)-купруму(II) в умовах динамічного нагрівання.

### Експериментальна частина

Гетерометальний акваамінодифосфат нікелю(II)-купруму(II) одержували методом висолування з водно-аміачних розчинів дифосфатів ацетоном [7, 8]. Як вихідні реагенти використовували механічну суміш дифосфату нікелю і дифосфату купруму, синтезованих згідно [9, 10], в заданому мольному співвідношенні, концентрований водний аміак (23÷25% мас.). Синтез проводили в такій послідовності. Механічну суміш дифосфатів купруму та цинку із заданим мольним співвідношенням Ni:Cu розчиняли в концентрованому водному аміаку. Одержаний розчин додавали до ацетону. При цьому утворювалась донна фаза – масляниста рідина інтенсивно синього кольору. Маточний розчин відділяли, донну фазу витримували на повітрі при 15÷25°C до повного тверднення і досягнення постійної маси. В результаті синтезу одержували полідисперсний порошок синього кольору. Аніонний склад продукту становив, %  $\text{P}_2\text{O}_5$  – (відн.):  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  - 93.5;  $\text{PO}_4^{3-}$  - 6.5. Молекулярна формула сполуки  $\text{NiCuP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ . За даними кількісної паперової хроматографії [11], вихідні гідратовані дифосфати нікелю та купруму містили домішку 5% (відн.) загального вмісту  $\text{P}_2\text{O}_5$  у вигляді монофосфат-йону  $\text{PO}_4^{3-}$ .

Для синтезованого  $\text{NiCuP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ :

обчислено, %: NiO – 18.20; CuO – 19.39;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 34.59;  $\text{NH}_3$  – 12.45;  $\text{H}_2\text{O}$  – 15.37;

знайдено, %: NiO – 18.19; CuO – 19.38;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 34.60;  $\text{NH}_3$  – 12.46;  $\text{H}_2\text{O}$  – 15.49.

Вміст  $\text{Ni}^{2+}$  визначали трилонометрично [12], (купрум маскували тіосульфатом),  $\text{Cu}^{2+}$  – йодометрично,  $\text{P}_2\text{O}_5$  – ваговим методом [13], аміак – відгонкою на апараті Сереньєва [13], вміст води і аміаку – за різницею втрати маси при нагріванні протягом двох годин при 750°C. Аніонний склад продуктів синтезу аналізували методом кількісної паперової хроматографії [11].

Рентгенофазовий аналіз проводили за допомогою дифрактометра ДРОН-УМ1, використовуючи монохроматичне  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінювання. Як монохроматор використовувався монокристал графіту, встановлений на шляху дифрагованого пучка. Дифрактограми знімали методом крокового сканування в інтервалі кутів  $2\Theta$  4-80°. Крок сканування складав 0,05°, час експозиції в точці 3-9 с. Зареєстровані дифракційні максимуми апроксимували функцією псевдо-Фойгхта, виділяючи  $K\alpha_1$  – компонент. Розрахунок параметрів елементарної комірки кристалічної решітки твердих дифосфатів, індиціювання рентгенограм та фазовий аналіз здійснювали за програмами для РС АТ/ХТ, розробленими на основі методик [14, 15]. Для одержаних в процесі термолізу нових речовин, уточнення параметрів елементарних комірок і розрахунки структурних параметрів досліджуваних зразків проводили методом повнопрофільного аналізу Рітвельда [16] з використанням параметрів ізоструктурних речовин, описаних в літературі, за програмою PowderCell 2.4 [17].

ІЧ спектри зразків записували в діапазоні 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  за допомогою спектрофотометра Specord–75IR. Зразки для зйомок готували у вигляді таблеток на основі KBr, де концентрація досліджуваної речовини складала 0.3-0.5% мас.

Комплексний термічний аналіз синтезованих продуктів здійснювали за допомогою дериватографа Q – 1500 D. Термічний аналіз здійснювали у динамічному режимі нагрівання. Наважки речовин та режими проведення термічного аналізу будуть конкретизовані нижче при розгляді відповідних експериментів.

**Виклад і обговорення результатів**

Термічний аналіз  $\text{NiCuP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  вивчено в інтервалі 20-700°C з динамічним режимом підвищення температури при швидкості нагрівання зразків 5 град.хв.<sup>-1</sup>. В дослідженнях використовували платинові циліндричні тиглі з кришкою; наважка речовини складала 0.400-0.500 г.

За даними термічного аналізу (рис. 1), процес термолізу синтезованої речовини розпочинається при 70°C і супроводжується, судячи за кривою ДТА, рядом ендотермічних ефектів з мінімумами при 110, 170, 255, 270, 285, 405 і 440°C. На ділянці кривої ДТГ в діапазоні 415-485°C спостерігаються два екзотермічні ефекти з максимумами при 430 і 475°C. Причому, судячи за формою кривих ДТА, ДТГ і ТГ, ці ефекти співпадають з ендотермічними процесами, які супроводжуються втратою маси зразку. Завершення втрати маси спостерігається при 500°C, про що свідчить відсутність змін на кривій ТГ вище цієї температури.

Процес втрати маси акваамінодифосфатом нікелю(II)-купруму(II) складається з трьох основних етапів: 1 – 70-165°C, 2 – 170-435°C, 3 – 435-500°C.

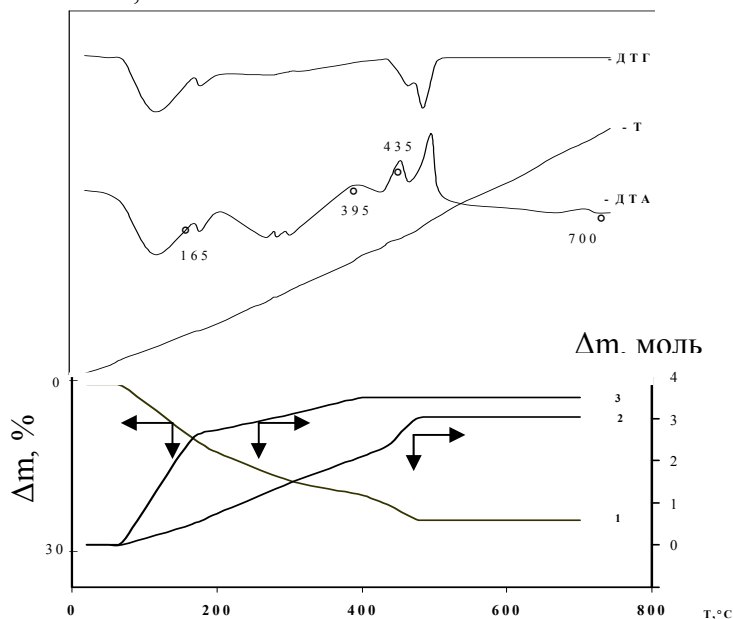
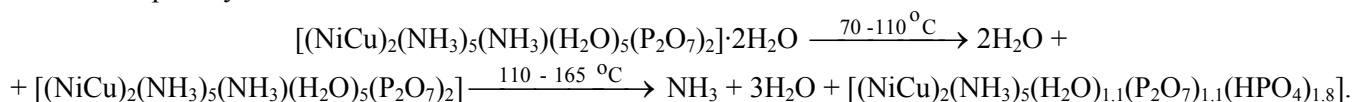


Рис. 1. Термогравіметричні криві нагрівання  $\text{NiCuP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  та відповідні величини втрати маси зразку ТГ (1),  $\text{NH}_3$  (2) і  $\text{H}_2\text{O}$  (3) (на кривій ДТА позначені точки одержання зразків для досліджень).

За даними хімічного аналізу продуктів нагрівання  $\text{NiCuP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  (рис. 1, криві 2, 3) встановлено, що на першій стадії розкладання в інтервалі 70-110-165 °C видаляється в основному тільки вода. При цьому, за даними хроматографії (табл. 1), в зразку, відібраному при 165°C, частка йонів  $\text{PO}_4^{3-}$  зростає до 44.0% загального вмісту  $\text{P}_2\text{O}_5$ , а йонів  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  – зменшується до 56.0%. Об'єднуючи дані диференційно-термічного аналізу (рис. 1, криві 2, 3) та кількісної паперової хроматографії зразків (табл. 1), цю стадію процесу можна описати схемою:



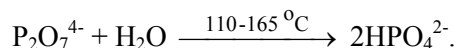
**Таблиця 1**

**Зміни складу  $\text{NiCuP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  в процесі нагрівання**

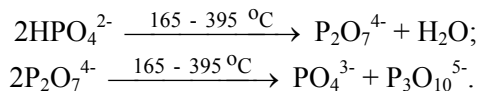
| Температура одержання зразку, °C | Брутто-склад продуктів термолізу за даними хімічного аналізу  | Відносний розподіл за олігоформами, % $\text{P}_2\text{O}_5$ (відн.) |                             |                                | Кількість моль $\text{H}_2\text{O}$ і $\text{NH}_3$ , видалених з вихідної речовини |                      |
|----------------------------------|---|--|-----------------------------|--------------------------------|---|----------------------|
|                                  |   | $\text{PO}_4^{3-}$   | $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ | $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ | $\text{NH}_3$   | $\text{H}_2\text{O}$ |
| Початковий                       | $\text{NiO} \cdot \text{CuO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3.00\text{NH}_3 \cdot 3.50\text{H}_2\text{O}$ | 6.5  | 93.5                        | –                              | 0   | 0                    |
| 165                              | $\text{NiO} \cdot \text{CuO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2.50\text{NH}_3 \cdot 1.00\text{H}_2\text{O}$ | 44.0   | 56.0                        | –                              | 0.50  | 2.50                 |
| 395                              | $\text{NiO} \cdot \text{CuO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1.00\text{NH}_3 \cdot 0.02\text{H}_2\text{O}$ | 35.3   | 54.1                        | 10.6                           | 2.00  | 3.48                 |
| 435                              | $\text{NiO} \cdot \text{CuO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.64\text{NH}_3$                              | 47.7   | 22.7                        | 29.6                           | 2.36  | 3.50                 |
| 700                              | $\text{NiO} \cdot \text{CuO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  | 6.6  | 93.4                        | –                              | 3.00  | 3.50                 |

На основі одержаних даних можна зробити висновок, що до 110°C із комплексної сполуки в умовній формі димеру  $[(\text{NiCu})_2(\text{NH}_3)_5(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_5(\text{P}_2\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  видаляється зовнішньосферна вода, а подальший термоліз в межах першого і другого ендотермічного ефектів призводить до одночасного видалення

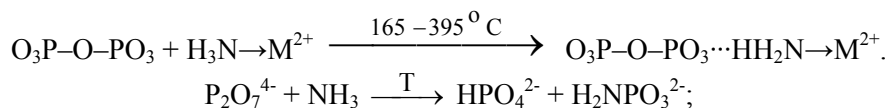
внутрішньосферних аміаку і води, що супроводжується процесом деструкції дифосфатного аніону до монофосфату, за рахунок внутрішньомолекулярного гідролізу зв'язку P–O–P:



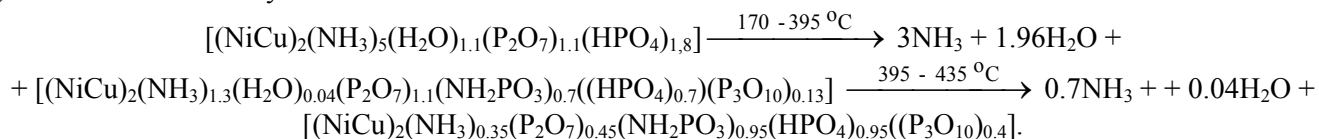
При подальшому підвищенні температури одночасно відбуваються кілька процесів: поліконденсація протонованих монофосфатних аніонів та диспропорціювання дифосфатних аніонів, що відповідає видаленню із початкового зразку  $NiCuP_2O_7 \cdot 3NH_3 \cdot 3.5H_2O$  2.36 моль аміаку і майже повному видаленню води:



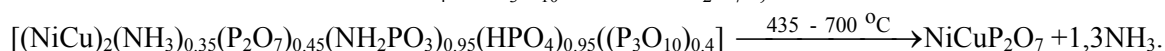
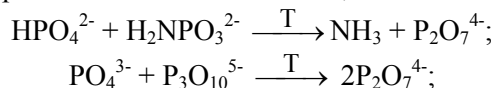
Такий широкий температурний інтервал деструкції  $P_2O_7^{4-}$ , у тому числі і майже за повного видалення води, можна пояснити одночасним перебігом процесів взаємодії фосфатних аніонів з координованими молекулами аміаку при високих температурах:



Ці перетворення з урахуванням даних хроматографічного аналізу складу аніонних компонентів (табл. 1) можна описати наступними схемами:



Екзотермічний ефект при  $475^\circ C$  співпадає з початком видаленням залишків  $NH_3$  і спрощенням триполіфосфатних аніонів до утворення безводного  $NiCuP_2O_7$  за схемами:



Таблиця 2

ІЧ спектри  $NiCuP_2O_7 \cdot 3NH_3 \cdot 3.5H_2O$  і продуктів його випалу

| Вихідний                                    | Продукти випалу                             |                       |                                 |                               | Віднесення частот                            |
|---|---|-----------------------|---------------------------------|-------------------------------|--|
|   | 165°C                                       | 395°C                 | 435°C                           | 700°C                         |  |
| 3500-3000<br>с.ш.п.                         | 3450-<br>3100с.ш.п.<br>3000 пл.<br>2850 пл. | 3350-<br>3000с.ш.п.   | 3200 с.<br>3000 пл.<br>2900 сл. |                               | $\nu(H_2O), \nu_{as}(NH_3)$                  |
| 1650 пл.<br>1615 ср.                        | 1650 пл.<br>1600 ср.                        | 1600 ср.              | 1600 сл.                        |                               | $\nu(H_2O), \delta_{as}(NH_3)$               |
| 1445 ср.<br>1400 пл.                        | 1420 ср.                                    | 1400 ср.              | 1400 ср.                        |                               | $\delta_s(NH_3)$                             |
| 1255 пл.                                    | 1250 пл.                                    |                       |                                 |                               | $\delta_s(NH_3)$                             |
| 1160 пл.<br>1125 пл.<br>1095 с.<br>1020 пл. | 1100 пл.<br>1070 с.<br>1020 пл.             | 1100 – 1000<br>с.ш.п. | 1100 – 1000<br>с.ш.п.           | 1150 пл.<br>1050 с.           | $\nu_{as}(PO_3) [P_2O_7]$                    |
| 890 с.                                      | 870 с.                                      | 895 с.                | 900 сл.                         | 935 с.                        | $\nu_s(PO_3) (PO)$                           |
| 715 сл.                                     | 720 пл.                                     | 720 сл.               | 720 пл.                         | 720 ср.                       | $\nu_{as} (POP) [P_2O_7]$                    |
| 530 ср.<br>500 пл.<br>470 пл.<br>420 пл.    | 520 ср.<br>470 сл.<br>440 пл.               | 525 ср.<br>470 сл.    | 540 ср.<br>500 пл.              | 540 ср.<br>520 ср.<br>420 пл. | } $\delta_s (OPO)$<br>} $\nu(M-N), \nu(M-O)$ |

*с-сильна; ср. – середня; сл. – слабка; ш. – широка інтенсивна смуга поглинання; пл. – плече*

В табл. 2 представлені ІЧ спектри  $\text{NiCuP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$  і продуктів його нагрівання. Згідно даних ІЧ спектроскопії продуктів нагрівання, в ділянці  $1445\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$  спостерігається смуга поглинання, яка відповідає деформаційним коливанням координованої молекули аміаку, яка одночасно утворює стійкий водневий зв'язок з дифосфатним аніоном з можливим перерозподілом електронної густини по всьому ланцюгу атомів; смуга зникає лише з повним видаленням аміаку. При  $1260\text{--}1255\text{ cm}^{-1}$  спостерігали смугу поглинання, яка відноситься лише до симетричних деформаційних коливань  $\text{NH}_3$  і фіксується до  $165^\circ\text{C}$ . Зміщення смуг в ділянці  $1100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$  в складі продуктів, відібраних при  $165^\circ\text{C}$ , відповідає коливанням групи  $\text{PO}_4^{3-}$  і це є наслідком гідролізу та термодеструкції дифосфатного аніона. В межах температур  $395\text{--}700^\circ\text{C}$  відбувається зворотній процес утворення зв'язку  $\text{P}\text{--}\text{O}\text{--}\text{P}$ , що підтверджується зміщенням максимумів поглинання від  $1000$  до  $1100\text{ cm}^{-1}$ , та появою смуги поглинання при  $700\text{ cm}^{-1}$ , яка відповідає асиметричним коливанням групи  $\text{P}\text{--}\text{O}\text{--}\text{P}$  [18]. ІЧ спектр продукту, одержаного при  $700^\circ\text{C}$ , відповідає безводному дифосфату  $\text{NiCuP}_2\text{O}_7$ .

На основі рентгенометричних даних встановлено, що початкова рентгеноаморфна структура  $\text{NiCuP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$  зазнає суттєвих змін при нагріванні. Кінцевим продуктом термолізу (згідно даних рентгенографії) є безводний кристалічний дифосфат нікелю(II) – купруму (II), який утворюється при  $700^\circ\text{C}$ . З допомогою повнопрофільного аналізу дифракційної картини безводного дифосфату  $\text{NiCuP}_2\text{O}_7$  встановлено його просторову групу  $C2/m$ , яка має моноклінний тип кристалічної ґратки з параметрами елементарної комірки:  $a = 6,680(1)\text{ \AA}$ ,  $b = 8,178(1)\text{ \AA}$ ,  $c = 4,502(5)\text{ \AA}$ ,  $\beta = 106,87^\circ$ ,  $V = 235,38\text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho = 4,19\text{ г/см}^3$ ,  $\mu = 61,14\text{ см}^2/\text{г}$  (табл.3), який ізоструктурний  $\text{CuZnP}_2\text{O}_7$  [19].

Таблиця 3

Рентгенографічні дані  $\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{1,1}\text{P}_2\text{O}_7$

| № піку | h k l  | $2\Theta$ , градуси | d, $\text{\AA}$ | $I/I_0$ , % |
|--------|--------|---------------------|-----------------|-------------|
| 1.     | 1 1 0  | 17.595              | 5.0363          | 6           |
| 2.     | 0 0 1  | 20.597              | 4.3088          | 11          |
| 3.     | -1 1 1 | 23.894              | 3.7211          | 3           |
| 4.     | -2 0 1 | 29.551              | 3.0204          | 23          |
| 5.     | 0 2 1  | 30.106              | 2.9659          | 85          |
| 6.     | 1 1 1  | 30.198              | 2.9571          | 100         |
| 7.     | 2 2 0  | 35.624              | 2.5181          | 6           |
| 8.     | 1 3 0  | 35.782              | 2.5074          | 43          |
| 9.     | 0 0 2  | 41.899              | 2.1544          | 8           |
| 10.    | -3 1 1 | 42.948              | 2.1042          | 3           |
| 11.    | 1 3 1  | 43.753              | 2.0673          | 34          |
| 12.    | 3 1 0  | 43.872              | 2.0620          | 4           |
| 13.    | 0 4 0  | 44.269              | 2.0444          | 3           |
| 14.    | 2 2 1  | 45.658              | 1.9853          | 9           |
| 15.    | 0 2 2  | 47.674              | 1.9060          | 5           |
| 16.    | -2 2 2 | 48.915              | 1.8605          | 8           |
| 17.    | 0 4 1  | 49.296              | 1.8470          | 8           |
| 18.    | -1 3 2 | 52.730              | 1.7345          | 8           |
| 19.    | -2 4 1 | 54.127              | 1.6930          | 6           |
| 20.    | 3 3 0  | 54.625              | 1.6787          | 9           |
| 21.    | 2 0 2  | 58.119              | 1.5859          | 12          |
| 22.    | 1 5 0  | 58.175              | 1.5845          | 9           |
| 23.    | 1 3 2  | 59.630              | 1.5492          | 26          |
| 24.    | -1 5 1 | 60.764              | 1.5230          | 7           |
| 25.    | 4 2 0  | 62.330              | 1.4884          | 3           |
| 26.    | 3 3 1  | 63.895              | 1.4557          | 13          |
| 27.    | 1 5 1  | 63.998              | 1.4536          | 8           |
| 28.    | 0 0 3  | 64.867              | 1.4362          | 4           |

Таким чином, процес термолізу  $\text{NiCuP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$  включає декілька етапів та складається з реакцій, які відбуваються послідовно чи одночасно: на першому етапі видалення тільки води; деструкція дифосфатного аніону; поліконденсація фосфатів; утворення, в кінцевому випадку, безводного дифосфату нікелю(II) – купруму (II). Порядок видалення води і аміаку з речовини пояснюється різною силою зв'язків молекул  $\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{NH}_3$  з йонами d-металів і формуванням зв'язків в ланцюжку катіон-ліганд-фосфат-аніон з усередненням електронної густини.

**РЕЗЮМЕ**

Досліджено фізико-хімічні властивості гетерометального акваамінодифосфату нікелю(II)-купруму(II)  $\text{NiCuP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  та вивчені термічні перетворення у динамічному режимі нагрівання. На основі результатів ІЧ спектроскопічного, рентгенофазового, хімічного аналізів та паперової хроматографії продуктів нагрівання запропоновано схеми термічних перетворень акваамінодифосфату купруму(II)-нікелю(II).

**РЕЗЮМЕ**

Исследованы физико-химические свойства гетерометаллического аквааминодифосфата никеля-меди  $\text{NiCuP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  и изучены его термические превращения в динамическом режиме нагревания. За результатами ИК спектроскопического, рентгенофазового, химического анализов и бумажной хроматографии продуктов нагревания предложены схемы термических превращений гидратированного аммиачного дифосфата меди(II)-никеля(II).

**SUMMARY**

Compounds with composition mixed-metallic  $\text{NiCuP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  were isolated. This composition was studied by the methods of chemical, paper chromatography, X-ray analyses and IR spectroscopy. The order of thermal transformations was established using method of thermal analysis. The general schemes of thermolysis are compiled.

**ЛІТЕРАТУРА**

1. Glaum R. Neue Untersuchungen an wasserfreien Phosphaten der Übergangsmetalle / R. Glaum. – Gießen.: Justus-Liebig-Universität, 1999. – P. 217.
2. Вітер В. М. Синтез та властивості твердих розчинів заміщення на основі гідратованих фосфатів двовалентних 3-d металів та Mg: Автореф. дис... канд. хім. наук: 02.00.01 / В. М. Вітер / Київський нац. у-т ім. Т. Шевченка. – К., 2005. – 18 с.
3. Лаврик Р. В. Синтез та дослідження подвійних фосфатів лужних та 3d-металів (Mn, Co, Ni): Автореф. дис... канд. хім. наук: 02.00.01 / Р. В. Лаврик / Київський нац. у-т ім. Т. Шевченка. – К., 2003. – 18 с.
4. The Crystal Structure of  $\text{SrNi}_2(\text{PO}_4)_2$ . / В. Elbali, A. Bouhari, J. Aride [etc] // J. Solid State Chem. – 1993. – V. 104. – P. 453–459.
5. Щегров Л. Н. Фосфаты двухвалентных металлов / Л. Н. Щегров – К.: Наукова думка, 1987. – 216 с.
6. Констант З. А. Фосфаты двухвалентных металлов. / З. А. Констант, А. П. Диндуне. – Рига: Зинатне, 1987. – 371 с.
7. Гетерометалльные аквааминодифосфаты / В. А. Копилевич, И. Д. Жилияк, Л. В. Войтенко [и др.] // Журн. общей химии. – 2006. – Т. 76. – Вып. 9. – С. 1445–1451.
8. Войтенко Л. В. Двойные гидратированные аммиачные дифосфаты кобальта (II) – меди (II) и никеля (II) - меди (II) Л. В. Войтенко, И. Д. Жилияк, В. А. Копилевич // Журн. прикл. химии. – 2005. – Т. 78. – Вып. 3. – С. 369–372.
9. Лавров А. В. Влияние pH на взаимодействие ионов никеля с пирофосфатом калия / А. В. Лавров, Т. А. Быканова, Ю. М. Кесслер // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1976. – Т.12, № 3. – С.491-494.
10. Кохановский В. В. Взаимодействие водных растворов пирофосфатов калия и азотнокислой меди / В. В. Кохановский, З. Н. Земцова // Весці АН Беларускай ССР. – 1981. – № 5. – С. 5–9.
11. Продан Е. А. Триполифосфаты и их применение / Е. А. Продан, Л. И. Продан, Н. Ф. Ермоленко. – Минск: Наука и техника, 1969. – 536 с.
12. Пешкова В. М. Аналитическая химия никеля. Сер. Аналитическая химия элементов / В. М. Пешкова, В. М. Савостина. – М.: Наука, 1966. – 199 с.
13. ГОСТ 20851.1 – 75 (СТ СЭВ 2531 – 80, СТ СЭВ 2532 – 80, СТ СЭВ 3369 – 81), ГОСТ 20851.2 – 75 – ГОСТ 20851.4 – 75. Удобрения минеральные. Методы анализа. – Введ. 01.01.76. – М.: Изд – во стандартов, 1983. – 75 с.
14. The influence of Zr alloying on the structure and properties of  $\text{Al}_3\text{Ti}$  / М. V. Karpets, Yu. V. Milman, O. M. Varabash [etc] // Intermetallics. – 2003. – Vol. 11. – P. 241–249.
15. Щехтман В. Ш. Введение в рентгеновскую кристаллографию / В. Ш. Щехтман, Р. А. Диланян. – Черногорловка: Изд-во ИПХ РАН, 2002. – 144 с.
16. A systematic procedure for the decomposition of a powder diffraction pattern / A. Altomare, R. Caliendo, C. Cuocci [etc]. // J. Appl. Crystallogr. – 2003. – Vol. 36, N. 3. – P. 906–913.
17. [http://ftp.bam.de/Powder\\_Cell/pcw23.exe](http://ftp.bam.de/Powder_Cell/pcw23.exe)
18. Атлас ИК спектров фосфатов. Двойные моно- и дифосфаты / Под. ред. В. В. Печковского. – М.: Наука, 1990. – 244 с.
19. Synthesis and characterization of  $(\text{Zn},\text{M})_2\text{P}_2\text{O}_7$  (M=Mn,Cu) / A. El Maadi, A. Boukhari, E. M. Holt [etc] // J. Alloys Compd. – 1994. – Vol. 205. – P. 243–247.

*Поступило до редакції 18.03.2011 р.*