

На правах рукописи

КУЛИКОВ АЛЬБЕРТ БОРИСОВИЧ

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГИДРОКСОСУЛЬФАТОВ
МЕДИ, МЕДИ-НИКЕЛЯ И МЕДИ-КОБАЛЬТА**

(специальность 02.00.01 - неорганическая химия)

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Москва-2004

Работа выполнена на кафедре неорганической химии факультета физико-математических и естественных наук Российского университета дружбы народов

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент

И.В.Линько

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор

Т.М.Буслаева

доктор химических наук, профессор

ЮЛ-Харитонов

Ведущая организация:

Московский педагогический государственный университет

Защита диссертации состоится «27» апреля 2004 г. в 15 ч 30 мин на заседании диссертационного совета Д 212.203.11 в Российском университете дружбы народов по адресу: 117302, Москва, ул. Орджоникидзе, д. 3, зал № 2.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Российского университета дружбы народов по адресу: 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6.

Автореферат разослан «26» марта 2004 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент



В.В.Курилкин

катионами металлов, так и для синтеза соединений данного класса с другими металлами, гидроксиды которых имеют слоистую структуру. Результаты работы могут также найти применение для получения синтетических аналогов редких и малодоступных для исследования минералов меди. Полученные в работе экспериментальные данные о составе соединений, условиях их образования и выделения, их строении и свойствах являются справочными, а также используются в курсах неорганической, аналитической и координационной химии на кафедрах • неорганической химии и общей химии Российского университета дружбы народов.

Научная новизна работы. На основе анализа экспериментальных данных по составу и кристаллическому строению твердофазных продуктов, осаждающихся из водных растворов сульфатов металлов в присутствии карбамида, а также образующихся в гетерогенных системах, состоящих из гидроксида, оксида или оксосульфата меди, воды или водных растворов сульфатов металлов, предложены методы и разработаны методики синтеза гидроксосульфатов меди и двойных гидроксосульфатов меди-никеля и меди-кобальта.

По разработанным методикам синтезированы и идентифицированы гидроксосоединения состава $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0; 0,25; 0,75; 1,25$), $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($y=0; 1$), $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0; 0,25$), $\text{Cu}_{3,5}\text{Co}_{1,5}(\text{OH})_{6,4}(\text{SO}_4)_{1,8} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0; 3; 5$), $\text{Cu}_{3,5}\text{Ni}_{1,5}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0; 6$), $\text{Cu}_7(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$. Соединения $\text{Cu}_{3,5}\text{Ni}_{1,5}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_{3,5}\text{Ni}_{1,5}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$, $\text{Cu}_{3,5}\text{Co}_{1,5}(\text{OH})_{6,4}(\text{SO}_4)_{1,8} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_{3,5}\text{Co}_{1,5}(\text{OH})_{6,4}(\text{SO}_4)_{1,8} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_{3,5}\text{Co}_{1,5}(\text{OH})_{6,4}(\text{SO}_4)_{1,8}$ и $\text{Cu}_7(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, синтезированы впервые. Установлена идентичность соединений $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ соответственно минералам антлериту, брошантиту и познякиту, соединения $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ – герхардиту, а $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ – минералу атакамиту. Обнаружен полиморфизм в ряду двойных гидроксосульфатов $\text{Cu}_{3,5}\text{Ni}_{1,5}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}_{3,5}\text{Co}_{1,5}(\text{OH})_{6,4}(\text{SO}_4)_{1,8} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и изоструктурность их моноклинных модификаций минералу ктенаситу $(\text{Cu,Zn})_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Определены параметры кристаллической решетки двенадцати соединений. Выращены монокристаллы синтетического минерала антлерита и определена его кристаллическая структура. Выполнено отнесение полос поглощения в ИК-спектрах синтезированных соединений, установлены спектральные критерии идентификации ряда гидроксосульфатов меди и их смесей. Изучено термическое поведение соединений и предложены схемы их термолитиза.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на научных конференциях факультета физико-математических и естественных наук РУДН (Москва, 1997, 1998 гг.), на XXXV-XXXVIII Всероссийских научных конференциях по проблемам математики,

информатоси, физики, химии и методики преподавания естественнонаучных дисциплин (Москва, РУДН, 1999-2002 гг.), на XI Всероссийской студенческой научной конференции по проблемам теоретической и экспериментальной химии (Екатеринбург, 2001 г.), на XX Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Ростов-на-Дону, 2001г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 14 работ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, выводов и списка литературы, включающего 125 наименований. Работа изложена на 167 страницах машинописного текста, содержит 43 рисунка и 25 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы и сформулированы цели исследования. В литературном обзоре систематизированы и критически проанализированы литературные данные по синтезу, строению и свойствам гидроксосульфатов меди(II).

Экспериментальная часть

Изучение условий образования и синтез гидроксосульфатов меди(II), двойных гидроксосульфатов меди-никеля и меди-кобальта проводили с использованием в качестве исходных соединений предварительно перекристаллизованных пентагидрата сульфата меди(II), гептагидратов сульфатов кобальта(II) и никеля(II) квалификации "Ч". Гидроксид меди получали действием раствора щелочи на синтетический брошантит $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 1,25\text{H}_2\text{O}$, синтетический долерофанит Cu_2OSO_4 - термическим разложением сульфата меди(II) при 680°C , оксид меди(II) - термолизом гидроксида меди при 160°C . Карбамид и другие использованные в работе реактивы имели квалификацию "ЧДА" или "ХЧ". Химический анализ синтезированных соединений на содержание металлов проводили методом титриметрического анализа, на содержание сульфат-ионов - стандартным гравиметрическим методом. Содержание кристаллизационной воды и гидроксогрупп, определяли по данным термогравиметрического анализа. Чистоту и индивидуальность синтезированных соединений контролировали методами кристаллооптического и рентгенофазового анализа, а для изучения их свойств и строения использовали ИК-спектроскопию, рентгеновскую дифракцию, включая рентгеноструктурный анализ, термогравиметрический анализ в динамическом режиме нагревания, в квазиизотермических и квазиизобарических условиях, а также рН-метрические измерения.

Результаты и их обсуждение

Условия образования и синтез гидроксосульфатов меди, меди-никеля и меди-кобальта. Для выяснения условий, способствующих образованию гидроксосульфатов меди, и для определению оптимальных условий их синтеза было изучено взаимодействие в системах: $\text{CuSO}_4 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 -$

$\text{MSO}_4 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$), $\text{Cu}(\text{OH})_2 - \text{MSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}$), $\text{CuO} - \text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_2\text{OSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_2\text{OSO}_4 - \text{X} - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{CuSO}_4, \text{NiSO}_4, \text{CoSO}_4, \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2, \text{Na}_2\text{SO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) при различных значениях температуры в интервале 25-90°C, концентрации и мольных соотношений реагентов.

В системе $\text{CuSO}_4 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ в зависимости от температуры, мольных соотношений $\text{CuSO}_4 : \text{CO}(\text{NH}_2)_2$, концентрации реагентов и времени выдержки реакционной смеси при заданной температуре установлено образование и выделены в кристаллическом состоянии соединения $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}_7(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Три первых соединения структурно соответствуют минералам брошантиту, антлериту и познякиту. Соединение $\text{Cu}_7(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ синтезировано впервые и не имеет аналогов среди гидрокосульфатных минералов меди(II).

Брошантит $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$ в качестве индивидуальной фазы образуется с малым выходом при комнатной температуре и длительной (более месяца) выдержке реакционной смеси с высокой (0,50 - 1,0 моль/л) концентрацией сульфата меди и, мольным отношением карбамида к сульфату меди 5 : 1, а как примесь к антлериту - при 50-60°C. Осадки хорошо закристаллизованных антлерита $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$, познякита $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}_7(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с высоким выходом получены при температуре 90°C (табл.1).

Таблица 1

Состав реакционных смесей и выделенных из них при 90°C твердых фаз (время выдержки - 1 ч с начала образования твердой фазы)

Состав реакционной смеси, моль/л		Значение pH раствора		Состав твердой фазы
$c(\text{CuSO}_4)$	$c(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)$	до нагрев.	после нагрев.	
1,0	4,0	3,78	4,64	$\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$ (антлерит)
0,50	2,0	3,92	4,77	$\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$ (антлерит) и $\text{Cu}_7(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
0,10	0,40	4,27	4,77	$\text{Cu}_7(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
0,10	1,0	4,43	4,74	$\text{Cu}_7(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
0,10	5,0	4,97	7,70	$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (познякит) и $\text{Cu}_7(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
0,010	0,10	4,91	5,08	$\text{Cu}_7(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
0,010	0,50	5,06	7,38	$\text{Cu}_7(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (познякит)
0,010	1,0	5,25	8,12	$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (познякит) и $\text{Cu}_7(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
0,010	2,0	5,43	8,41	$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (познякит)

Как видно из данных табл.1, антлерит выделяется из растворов с высокой концентрацией сульфата меди и низким ($< 4,7$) значением рИ, а позиякит - из разбавленных (0,010 моль/л) растворов сульфата меди, имеющих слабощелочную реакцию среды (рН 7,4 - 8,4). Соединение $\text{Cu}_7(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ образуется и устойчиво в широком диапазоне концентраций сульфата меди (0,010 - 0,50 моль/л) и значений рН (4,8 - 7,7). Образование двухфазных продуктов в ряде систем после часовой выдержки с начала образования твердой фазы обусловлено последовательным осаждением соединений вследствие понижения во времени концентрации сульфата меди в растворе и повышения значения рН реакционной смеси.

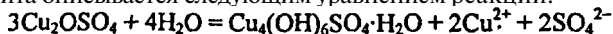
В системах $\text{CuSO}_4 - \text{MSO}_4 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$) при 90°C в зависимости от состава реакционной системы осаждаются двойные гидросульфаты меди-никеля или меди-кобальта, гидросульфаты меди или их смеси. Впервые установлено образование и выделены в кристаллическом состоянии соединения $\text{Cu}_{3,3}\text{Ni}_{1,5}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}_{3,5}\text{Co}_{1,5}(\text{OH})_{6,4}(\text{SO}_4)_{1,8} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, кристаллизующиеся в гексагональной сингонии. Оптимальными условиями синтеза данных соединений является $\text{C}(\text{CuSO}_4) = 0,10$ моль/л, $\text{C}(\text{MSO}_4) = 0,90$ моль/л, молярная концентрация карбамида 0,10-1,0 моль/л или 1,0-5,0 моль/л соответственно для никель- и кобальтсодержащих соединений. Время выдержки реакционной смеси при 90°C составляет не более 1 ч, при этом значение рН реакционной смеси должно находиться в интервале 4,4 - 5,7 в случае синтеза никельсодержащего соединения и 5,7 - 6,1 в случае синтеза кобальтсодержащего соединения. Во всех системах с соотношением $n(\text{Cu}) : n(\text{M}) = 9 : 1$ и $\text{C}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2) = 0,10 - 5,0$ моль/л единственным твердофазным продуктом реакции является антлерит, а из растворов, содержащих сульфат кобальта, осаждаются также и соединение $\text{Cu}_7(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Гидроксид меди в системе $\text{Cu}(\text{OH})_2 - \text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ в зависимости от условий эксперимента (температура, концентрация сульфата меди, время выдержки реакционной смеси) превращается в позиякит, брошантит или антлерит. При 25°C продуктами взаимодействия гидроксида меди с сульфатом меди являются позиякит и брошантит, причем, позиякит является кинетическим прекурсором брошантита. Процесс превращения гидроксида меди в позиякит протекает достаточно быстро, сопровождается вначале резким повышением, а затем быстрым уменьшением значения рП раствора и полностью завершается спустя час после смешивания реагентов. Позиякит, находясь в контакте с маточным раствором, устойчив не более трех часов и затем медленно превращается в брошантит. Через сутки единственным твердофазным продуктом реакции является брошантит. При 90°C гидроксид

меди в течение двух часов полностью превращается в брошантит в разбавленных растворах сульфата меди (0,0010 - 0,10 моль/л; $n(\text{Cu}(\text{OH})_2) : n(\text{CuSO}_4) = 1 : 10$) и в антлерит в 1,0 моль/л растворе сульфата меди. В кипящем 1,0 моль/л растворе CuSO_4 образование антлерита из гидроксида меди происходит в течение десяти минут. Взаимодействие гидроксида меди с сульфатами кобальта и никеля в водных растворах при комнатной температуре через четыре - шесть часов завершается образованием моноклинных модификаций двойных гидросульфатов состава $\text{Cu}_{3,3}\text{Ni}_{1,3}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}_{3,3}\text{Co}_{1,3}(\text{OH})_{6,4}(\text{SO}_4)_{1,8} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

В системе $\text{CuO} - \text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ конечными продуктами реакции являются брошантит и антлерит. Антлерит образуется при 90°C, а брошантит — при комнатной температуре.

Взаимодействие в системе $\text{Cu}_2\text{OSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ сопровождается переходом в раствор сульфата меди и увеличением во времени его концентрации в образовавшихся растворах, уменьшением значений их pH и в зависимости от температуры, массовых соотношений реагентов и времени их взаимодействия приводит к образованию познякита, брошантита или антлерита. Установлено, что познякит является первичным, а брошантит - конечным продуктом взаимодействия долерофанита с водой при комнатной температуре при массовом соотношении реагентов 1 : 10, 1 : 100 и 1 : 500, а также при 80°C, когда масса воды превышает массу долерофанита в 100 и более раз. Количественные определения показали, что образование познякита из долерофанита описывается следующим уравнением реакции:



Скорость превращения познякита в брошантит в изученных системах возрастает с повышением температуры, концентрации сульфата меди и, следовательно, уменьшением значений pH образовавшихся растворов. Образованию антлерита из долерофанита способствуют нагревание (80 - 100°C) и высокая концентрация (0,3 моль/л) сульфата меди в-растворе, которая создается в системе с массовым соотношением долерофанита к воде 1 : 10.

В системе $\text{Cu}_2\text{OSO}_4 - \text{X} - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{CuSO}_4, \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2, \text{Na}_2\text{SO}_4, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с концентрациями 1 моль/л) установлено образование познякита, брошантита, антлерита и соединения состава $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис.1). При 25°C конечным продуктом превращения долерофанита в растворах $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2, \text{Na}_2\text{SO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ является брошантит, а в растворе CuSO_4 - антлерит. Образованию брошантита в растворе $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ и антлерита в растворе CuSO_4 предшествует образование соединения $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которому нет аналогов среди природных минералов. В растворе сульфата аммония вначале

происходит полное растворение долерофанита с образованием раствора аквааминокомплексов меди(II), из которого через 10 мин. осаждается познякит. В растворе сульфата натрия долерофанит превращается в брошантит без образования промежуточных твердофазных продуктов.

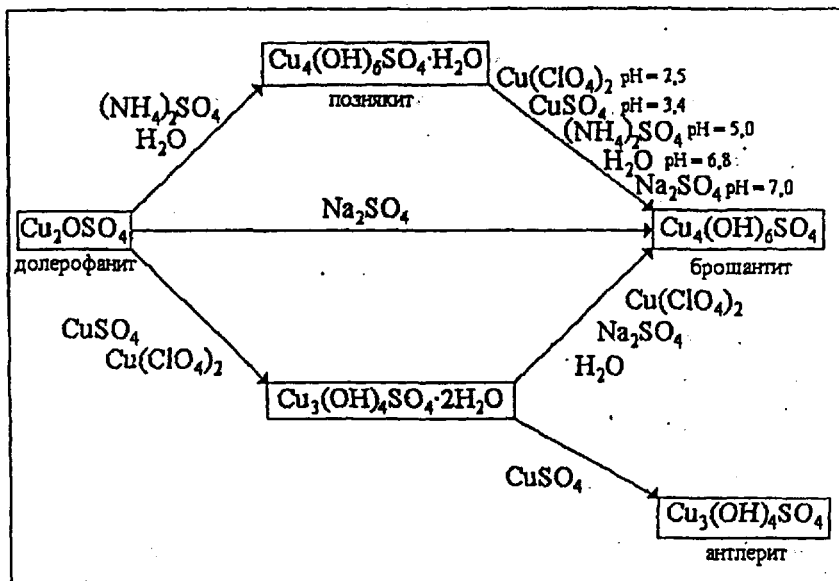


Рис.1. Схема превращения долерофанита, познякита и $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в воде и в водных растворах некоторых электролитов при 25°C

С целью выявления факторов, определяющих кинетическую устойчивость в изученных системах познякита и $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – кинетических прекурсоров брошантита и антлерита, было изучено их превращение в воде и в растворах электролитов, существенно отличающихся значениями их pH и содержащих один или два общих с твердой фазой ионов. Брошантит является продуктом превращения познякита в воде, в водных растворах сульфатов натрия, аммония и меди и перхлората меди при 25°C и в растворах сульфата натрия и перхлората меди, – при 80°C . Соединение $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ трансформируется в брошантит в воде и в растворах Na_2SO_4 и $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, но в антлерит в растворе CuSO_4 . Следует отметить, что при длительном хранении образцов познякита и соединения $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в кристаллическом состоянии происходит их превращение соответственно в брошантит и антлерит.

Рентгендифракционные исследования. Методом рентгеновской дифракции установлена идентичность синтезированных соединений состава $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0; 0,25$), $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0; 0,25; 0,75$ и $1,25$) и $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($y = 0; 1$) гидрососульфатным природным минералам меди антлериту, брошантиту и познякиту, соответственно. Установлено, что двойные гидрососульфаты меди-кобальта и меди-никеля, полученные осаждением под действием карбамида, кристаллизуются в моноклинной сингонии, а образующиеся в системах $\text{Cu}(\text{OH})_2 - \text{X} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}_2\text{OSO}_4 - \text{X} - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{NiSO}_4, \text{CoSO}_4$) - в гексагональной сингонии. Показано, что моноклинные модификации этих соединений изоструктурны минералу ктенаситу $(\text{Cu}, \text{Zn})_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Результаты индирования рентгенограмм позволили определить параметры элементарных ячеек ряда соединений (табл.2).

Таблица 2

Результаты расчета параметров элементарных ячеек синтезированных соединений

Соединение	Сингония	Параметры элементарной ячейки			
		a, Å	b, Å	c, Å	β, град
$\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$ антлерит	орторомб.	8,236(9)	11,93(2)	5,97(3)	—
$\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ антлерит	орторомб.	8,256(2)	6,0490(10)	12,009(2)	—
$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$ брошантит	монокл.	12,803(3)	6,012(1)	9,858(2)	90°18(1)'
$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 1,25\text{H}_2\text{O}$ брошантит	монокл.	12,838(9)	6,013(1)	9,842(3)	90°30(3)'
$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ познякит	монокл.	10,56(2)	6,324(6)	7,85(2)	118°6(6)'
$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ познякит	монокл.	10,52(2)	6,307(5)	7,83(1)	118°4(5)'
$\text{Cu}_7(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	орторомб.	12,774(2)	6,008(1)	9,828(1)	—
$\text{Cu}_{3,5}\text{Ni}_{1,5}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	гексагон.	7,840(9)	—	11,66(2)	—
$\text{Cu}_{3,5}\text{Ni}_{1,5}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	монокл.	5,537(8)	6,054(9)	23,59(8)	95°30(6)'
$\text{Cu}_{3,5}\text{Co}_{1,5}(\text{OH})_{6,4}(\text{SO}_4)_{1,8} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	гексагон.	8,677(9)	—	11,83(2)	—
$\text{Cu}_{3,5}\text{Co}_{1,5}(\text{OH})_{6,4}(\text{SO}_4)_{1,8} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	монокл.	5,552(8)	6,067(9)	23,57(7)	95°36(6)'
$\text{Cu}_{3,5}\text{Ni}_{1,5}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$	орторомб.	9,26(2)	9,61(2)	5,32(2)	—

Выдерживанием порошка $\text{Cu}_7(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в воде в автоклаве при 200°С в течение пяти суток выращены монокристаллы антлерита $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ и определена его кристаллическая структура. Установлено, что

в структуре соединения (рис.2) присутствуют два неэквивалентных атома меди, имеющих искаженную октаэдрическую координацию. Первый атом меди в плоскости окружен четырьмя OH-группами (1,975x2 и 1,995x2 А), а над и под плоскостью расположены OH-группа (2,296 А) и атом кислорода сульфатогруппы (2,550 А). Второй атом меди окружен в плоскости тремя гидроксогруппами (1,917, 1,924 и 2,023 А) и атомом кислорода сульфатогруппы (2,037 А), а в вершинах октаэдра находятся атомы кислорода сульфатогрупп (2,349 и 2,416 А). Длины связей S-O в SO_4 -группе находятся в интервале $1,474 \pm 0,010$ А, а углы O-S-O - в интервале $109,9 \pm 1,1^\circ$. Полиэдры атомов меди имеют общие ребра и грани, а также связаны друг с другом посредством атомов кислорода сульфатогрупп и водородными связями.

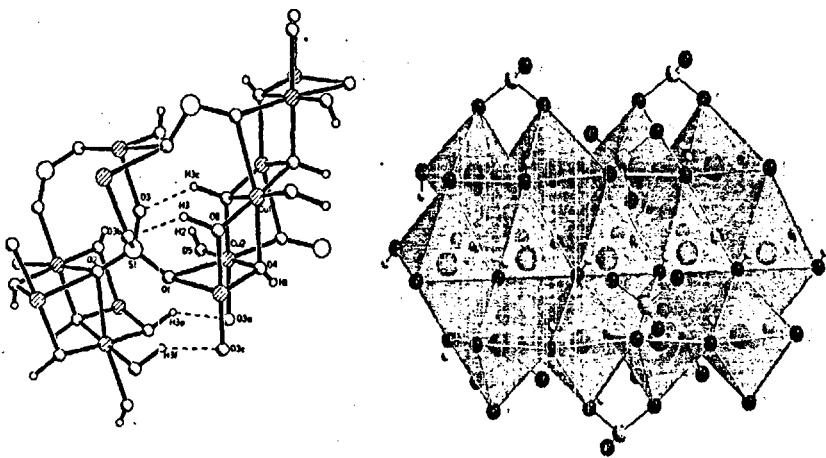


Рис.2. Кристаллическая структура анлерита $Cu_3(OH)_4SO_4$

ИК-спектры поглощения соединений. Все синтезированные соединения изучены методом ИК-спектроскопии. Отнесение полос поглощения выполнено на основании литературных данных, сравнения ИК-спектров гидросульфатов с ИК-спектрами CuO , $Cu(OH)_2$, Cu_2OSO_4 , и $Cu_2(OH)_3Cl$, а также с использованием дейтерированных образцов.

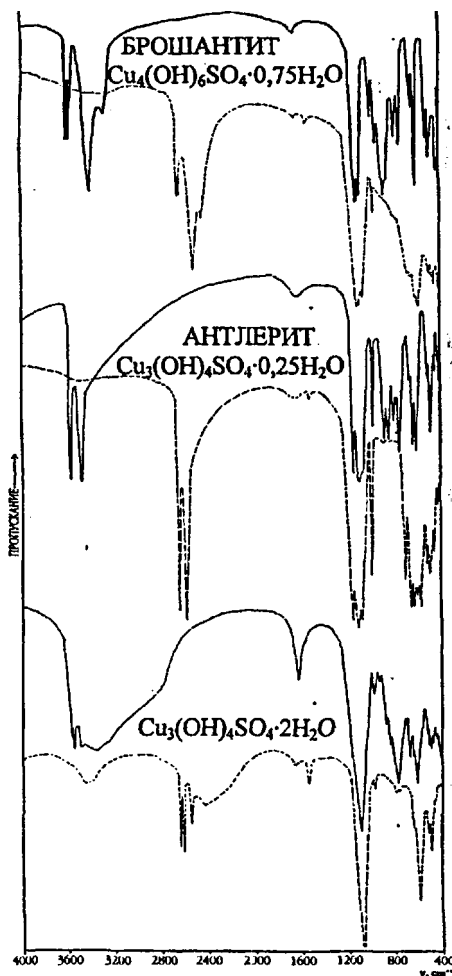


Рис. 3. ИК-спектры поглощения некоторых гидросульфатов и их дейтероаналогов

ИК-спектры поглощения гидросульфатов меди в интервале $4000-400 \text{ см}^{-1}$ (рис.3) характеризуются наличием полос поглощения валентных $\nu(\text{OH})$ -колебаний в области $3600-3200 \text{ см}^{-1}$, деформационных колебаний молекул воды ($1700-1600 \text{ см}^{-1}$), валентных колебаний связей медь-кислород, деформационных колебаний М-О-Н, а также валентных и деформационных колебаний сульфатогрупп ($1200-400 \text{ см}^{-1}$).

В ИК-спектрах поглощения всех соединений (за исключением ИК-спектра антлерита) валентные колебания $\nu(\text{OH})$ проявляются в широком диапазоне волновых чисел, а их форма и положение свидетельствуют о наличии в соединениях как свободных, так и связанных различными по прочности водородными связями гидроксогрупп.

Деформационные М-О-Н колебания проявляются в области $1000-700 \text{ см}^{-1}$ в виде целого ряда

полос поглощения. Весьма характерное для каждого гидросульфата меди положение полос поглощения $\nu(\text{OH})$ и $\delta(\text{CuOH})$, а также распределение их

относительной интенсивности, позволяет идентифицировать методом ИК-спектроскопии антлерит и познякит, а также примеси антлерита в брошантите и в $\text{Cu}_7(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. По данным ИК-спектроскопии симметрия сульфатогрупп в двойных гидроксосульфатах меди-никеля и меди-кобальта близка к тетраэдрической, в позняките и в соединении $\text{Cu}_7(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ сульфатогруппы имеют симметрию C_{3v} , а в антлерите и брошантите - C_{2v} .

Термогравиметрический анализ. Термическое разложение всех синтезированных соединений в температурном интервале 20 - 1000°C начинается с удаления кристаллизационной воды с последующим дегидроксилированием и десульфатизацией промежуточных продуктов термолiza. Каждая из ступеней термолiza сопровождается убылью массы и эндотермическим эффектом на кривой ДТА. Температурный интервал, в котором реализуется тот или иной процесс, зависит не только от состава соединения, но и от условий проведения термолiza (динамический режим, квазиизотермические или квазиизобарические условия).

Так как молекулы воды в большинстве синтезированных соединений интеркалированы в их слоистую кристаллическую решетку и существенно отличаются прочностью связывания в структуре соединения, то и значения температуры начала дегидратации варьируются в широких пределах. Дегидратация брошантита $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$ (рис.4), познякита $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в квазиизотермических условиях начинается при температуре 90 - 130°C и завершается в интервале 150 - 260°C, а удаление молекул кристаллизационной воды из структуры антлерита $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$ (рис.5) и соединения $\text{Cu}_7(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в тех же условиях начинается соответственно при 230 и 260°C.

Хотя на кривых ТГ брошантита (рис.4), познякита, антлерита (рис.5) и $\text{Cu}_{3,5}\text{Ni}_{1,5}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и отсутствуют участки постоянства массы, соответствующие существованию безводных соединений, они могут быть получены при длительной выдержке образцов кристаллогидратов соответственно при 190, 200, 300 и 320°C.

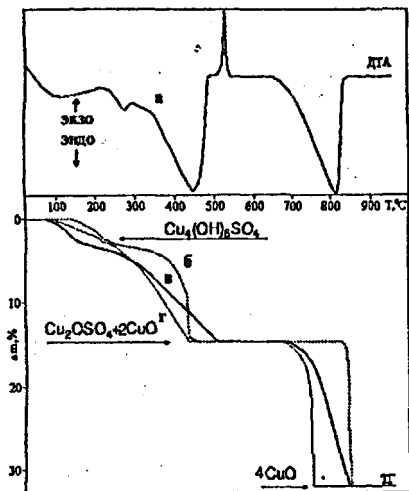


Рис.4. Кривая ДТА (а) и кривые ТГ брошантита $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$ в квазиизобарических (б), динамических (в) и квазиизотермических (г) условиях

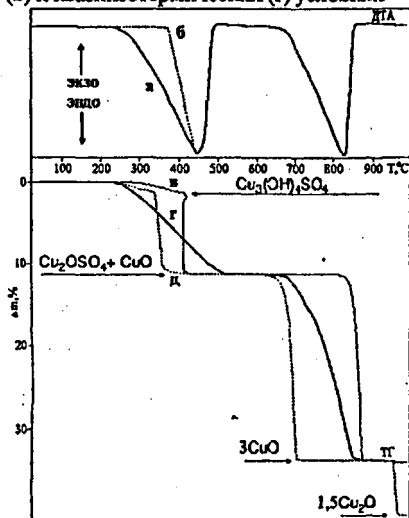


Рис.5. Кривые ДТА антлерита $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$ (а) и $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ (б) и кривые ТГ $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$ в квазиизобарических (в), динамических (г) и квазиизотермических (д) условиях

Безводные брошантит, познякит и антлерит сохраняют симметрию исходных кристаллогидратов. Соединение $\text{Cu}_{3,5}\text{Ni}_{1,5}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ принадлежит к орторомбической сингонии, тогда как его кристаллогидрат в зависимости от условий синтеза кристаллизуется в моноклинной или гексагональной сингонии. Дегидратация соединения $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ сопровождается изменением его кристаллической структуры и образовавшееся безводное соединение структурно соответствует минералу антлериту.

Эндотермическая реакция дегидроксилирования соединений в зависимости от их состава и условий исследования (динамический режим нагревания, квазиизотермические или квазиизобарические условия) протекает в температурном интервале $190\text{--}510^\circ\text{C}$. В случае соединений, кристаллизующихся в моноклинной сингонии (брошантит, познякит и $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), в отличие от орторомбических (антлерит и $\text{Cu}_7(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) дегидроксилирование завершается экзотермическим с максимумом при $520\text{--}540^\circ\text{C}$, соответствующим

кристаллизации рентгеноаморфного Cu_2OSO_4 . Экзоэффект наблюдается также на кривых ДГА при термоллизе гексагональной и моноклинной модификаций гидроксосульфатов меди-никеля и меди кобальта. Продуктами дегидроксилирования всех гидроксосульфатов меди является смесь долерофанита Cu_2OSO_4 и оксида меди(II), а в случае двойных гидроксосульфатов меди-никеля и меди-кобальта образуются сульфат меди, оксосульфат меди, оксид меди и оксид никеля или кобальта. Конечными продуктами термоллиза во всех случаях являются оксиды меди (тенорит или куприт), а в случае термоллиза двойных гидроксосульфатов - смеси оксидов меди(II) и кобальта(II) или меди(II) и никеля(II). Состав промежуточных и конечных продуктов термоллиза всех соединений идентифицирован с использованием данных ИК-спектроскопии, кристаллооптического и рентгенофазового анализа. Предложены схемы термоллиза соединений.

Изучение анионообменных свойств. С целью выявления способности гидроксосульфатов меди к анионному обмену было изучено поведение их наиболее устойчивых форм (брошантита и антлерита) в растворах хлорида, бромида и нитрата меди. Установлено, что во всех случаях сульфатогруппы замещаются на хлорид-, бромид- и нитрат-ионы, а твердофазными продуктами взаимодействия являются соединения состава $\text{Cu}_x(\text{OH})_y\text{X}$. Соединение $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ образуется в виде двух полиморфных модификаций, соответствующих минералам атакамит и паратакамит. Атакамит (орторомбическая модификация) образуется из брошантита, а продукт превращения антлерита представляет собой смесь атакамита и паратакамита (гексагональная модификация). Методом рентгеновской дифракции установлена изоструктурность $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ и боталлакита $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, а также соответствие $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ минералу герхардиту.

ВЫВОДЫ

1. Изучен гидролиз сульфата меди, совместный гидролиз сульфатов меди и никеля, меди и кобальта в водных растворах в присутствии карбамида, а также изучено взаимодействие гидроксида и оксосульфата меди(II) состава Cu_2OSO_4 с водными растворами сульфатов меди, никеля и кобальта. Установлено влияние температуры, концентрации солей, мольных соотношений реагентов и времени их взаимодействия на состав и

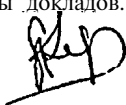
- устойчивость образующихся продуктов. Определены оптимальные условия выделения в кристаллическом состоянии различных по составу гидроксосульфатов металлов.
- По разработанным методикам синтезированы и охарактеризованы данными элементного и кристаллооптического анализа, ИК-спектроскопии, рентгенофазового и термогравиметрического методов анализа соединения состава: $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0; 0,25$), $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0; 0,25; 0,75; 1,25$), $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($y = 0; 1$), $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_7(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_{3,5}\text{Ni}_{1,5}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0; 6$) и $\text{Cu}_{3,5}\text{Co}_{1,5}(\text{OH})_{6,4}(\text{SO}_4)_{1,8} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0; 3; 5$). Шесть последних соединений синтезированы впервые.
 - Методом рентгеновской дифракции установлено, что соединения $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ структурно соответствуют минералам антлериту, брошантиту и познянгогу. Выполнено индифференцирование рентгенограмм двенадцати синтезированных соединений и определены параметры элементарных ячеек. Установлено, что соединения $\text{Cu}_{3,5}\text{Ni}_{1,5}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}_{3,5}\text{Co}_{1,5}(\text{OH})_{6,4}(\text{SO}_4)_{1,8} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ существуют в виде двух полиморфных модификаций и кристаллизуются в зависимости от условий синтеза в гексагональной или моноклинной сингониях. Установлена изоструктурность их моноклинных модификаций минералу ктенаситу $(\text{Cu,Zn})_5(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Выращены монокристаллы синтетического минерала антлерита и методом рентгеноструктурного анализа определена его кристаллическая структура.
 - Сделано отнесение полос поглощения в ИК-спектрах синтезированных соединений, определена симметрия сульфатогрупп, найдены спектральные критерии идентификации ряда гидроксосульфатов.
 - Изучено термическое поведение синтезированных соединений на воздухе в динамическом режиме, в квазиизобарических и в квазиизотермических условиях нагревания. Методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа идентифицированы промежуточные и конечные продукты термического разложения синтезированных соединений, предложены схемы термолитиза
 - Установлено, что брошантит и антлерит в растворах нитрата и галогенидов меди проявляют анионообменные свойства. Продуктами аксионного обмена

являются синтетические минералы атакамит и паратакамит $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, герхардит $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ и соединение $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Линько ИВ., Куликов А.Б., Венсковский Н.У., Лобанов НЛ, Зайцев Б.Е., Ежов А.И. Осаждение гидроксосульфатов меди (II) с помощью мочевины. // Журн. неорган. химии. 2001. Т. 46. № 2. **G347-351.**"
2. Линько ИВ., Куликов А.Б., Венсковский Н.У., Лобанов НЛ, Рудницкая О.Б. Синтез и термическое исследование антлерита. // Журн. неорган. химии. 2001. X46. №10. С.1622-1625.
3. Линько ИВ., Куликов А.Б., Венсковский Н.У., Рудницкая О.Б., Лобанов НЛ, Бурвикова Ю.Л. Взаимодействие долерофанита Cu_2OSO_4 с водой. // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47. № 11. С.1892-1895.
4. А.Б.Куликов, ИВ.Линько, Н.У.Венсковский, Б.Е.Зайцев. Синтез и свойства гидроксоуль^атов меди (II). // XX Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Тезисы докладов. Ростов-на-Дону, 2001, с.284-285.
5. Линько ИВ., Венсковский КУ., Куликов А.Б. Гидрат сульфата-гексагидроксегтетрамеди (II). // XXXIII научн. конф. ф-та фга.-мат. и ест. наук. 20-24 мая 1997. Тезисы докладов. М, РУДН, 1997. с.51.
6. Линько И.В., Куликов А.Б., Васькина С.А., Главатских Т.Ю. Интеркалирование гидроксидов меди (II), кобальта (II) и кадмия- алшонами неорганических кислот. // XXXIV научн. конф. ф-та физ.-мат. и ест. наук. 19-23 мая 1998. Тезисы докладов. М, РУДН, 1998. с.20.
7. Куликов А.Б., Линько И.В., Лобанов НЛ., Ежов АЛ Изучение дегидратации и дегидроксинфовация синтетического брошантита. // XXXIV научн. конф. ф-та физ.-мат. и ест. наук. 19-23 мая 1998. Тезисы докладов. М., РУДН, 1998. с.26.
8. А.Б. Куликов, ИВ. Линько, Н.У. Венсковский, НЛ Лобанов. О взаимодействии долерофанита Cu_2OSO_4 с водой// Тез. докл. XXXV Всероссийской научной конференции по проблемам физики, химии, математики, информатики и методики преподавания.- М: Изд-во РУДН, 1999.-с.74.

9. Бурвикова ЮЛ, Куликов А.Б., Линько КВ., Венковский Н.У., Лобанов КН. Синтез и исследование гадрокеохлоридов меди (П)У/ XXXVI Всероссийская научная конференция по проблемам математики, информатики, физики, химии и методики преподавания естественнонаучных дисциплин. Тезисы докладов. Химические и педагогические секции. М, РУДН, 2000, с. 10-11.
- Ю.Истомина ТЛ, Куликов А.Б., Линько КВ., Венковский К.У., Лобанов КН. Синтез и свойства пзроксобромида меди (П)У/ XXXVI Всероссийская научная конференция по проблемам математики, информатики, физики, химии и методики преподавания естественнонаучных дисциплин. Тезисы докладов. Химические и педагогические секции. М, РУДН, 2000, с.11-12.
- П.Севастьянов О.В., Куликов А.С., Линько КВ., Венковский Н.У., Лобанов Н.Л. Синтез и исследование гидроксонитрата меди (П). // XXXVII Всероссийская научная конференция по проблемам математики, информатики, физики, химии и методики преподавания естественнонаучных дисциплин. Тезисы докладов. Химические и педагогические секции. М, РУДН, 2001, с.7.
12. Бурвикова ЮЛ, Истомина ТЛ, Куликов А.Б., Линько КВ.. Синтез и исследование гидроксохлоридов меди (И). // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: Тезисы докладов XI Всероссийской студенческой научной конференции. 25-27 апреля 2001 г. Екатеринбург. УрГУ, 2001, с.69-70.
13. А.Б. Куликов, ЮЛ Бурвикова, ТЛ Истомина, КВ. Линько. Изучение превращений познякита в воде и водных растворах некоторых электролитов. // XXXVII Всероссийская научная конференция по проблемам математики, информатики, физики, химии и методики преподавания естественнонаучных дисциплин. Тезисы докладов. Химические и педагогические секции. М, РУДН, 2001, с.6.
14. А.Б. Куликов, ЮЛ Бурвикова, ТЛ Истомина, КВ. Линько. О превращении Cu_2OSO_4 в воде и водных растворах некоторых электролитов. // XXXVIII Всероссийская научная конференция по проблемам математики, информатики, физики, химии и методики преподавания естественнонаучных дисциплин. Тезисы докладов. Химические и педагогические секции. М. РУДН, 2002, с.24.



Куликов Альберт Борисович (Россия)

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГИДРОКСОСУЛЬФАТОВ МЕДИ, МЕДИ-НИКЕЛЯ И МЕДИ КОБАЛЬТА(П)

Изучен гидролиз сульфата меди, совместный гидролиз сульфатов меди и никеля, меди и кобальта в водных растворах в присутствии карбамида, а также взаимодействие гидроксида и оксосульфата меди(II) с водными растворами сульфатов меди, никеля и кобальта. Установлено влияние температуры, концентрации и мольных соотношений реагентов, а также времени их взаимодействия на состав и устойчивость образующихся продуктов. Разработаны методики по которым синтезированы и изучены методами кристаллооптического анализа, рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии и термогравиметрического анализа гидрокаждоединения состава $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0; 0,25; 0,75; 1,25$), $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($y = 0; 1$), $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0; 0,25$), $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_{3,5}\text{Co}_{1,5}(\text{OH})_{6,4}(\text{SO}_4)_{1,8} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0; 3; 5$), $\text{Cu}_{3,5}\text{Ni}_{1,5}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0; 6$), $\text{Cu}_7(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Установлена идентичность $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ соответственно минералам антлериту, брошантиту и познякиту. Методом PCA определена кристаллическая структура искусственного минерала антлерита. Анионным обменом из брошантита и антлерита получены атакамит $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, герхардит $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ и соединение $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$.

Albert B. Kulikov (Russia)

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF COPPER-, MIXED COPPER-NICEL AND COPPER-COBALT HYDROXSULFATES

Hydrolysis of copper sulfate, joint hydrolysis of copper and nickel sulfates, copper and cobalt sulfates in aqueous solutions at presence of urea, and also interaction of copper(II) hydroxide and copper(II) oxosulfate with aqueous solutions of copper, nickel and cobalt sulfates have been investigated. The influence of temperature, the concentration and molar ratio of reagents, duration of their interaction on the structure and stability of forming products have been established. The hydroxosulfates $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0; 0,25; 0,75; 1,25$), $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($y = 0; 1$), $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0; 0,25$), $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_{3,5}\text{Co}_{1,5}(\text{OH})_{6,4}(\text{SO}_4)_{1,8} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0; 3; 5$), $\text{Cu}_{3,5}\text{Ni}_{1,5}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0; 6$), $\text{Cu}_7(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ were synthesized and characterized by crystal-optical analysis, X-ray powder diffraction, IR absorption spectroscopy and thermogravimetric analysis. Identity of $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ and minerals antlerite, brochantite and poznjakite, respectively, have been established. The crystal structure of an artificial mineral antlerite have been determined. Atacamite $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, gerhardtite $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ and $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ were synthesized according to anion exchange from brochantite and antlerite.

И - 1599

Подписано в печать 23.03.04. Формат 60x84/16.
Тираж 100 экз. Усл. печ. л. -i Заказ 253

Типография Издательства РУДН
117923, ГСП-1, г. Москва, ул. Орджоникидзе, д. 3