

Державна наукова установа Науково-технологічний комплекс
«Інститут монокристалів»
Національна академія наук України
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Шапошник Анна Миколаївна

УДК [548.3:547]:544.142.4

ДИСЕРТАЦІЯ

**«ЗАКОНОМІРНОСТІ ПРОЦЕСІВ УТВОРЕННЯ ТА СТРУКТУРНІ
ОСОБЛИВОСТІ ОКСАЛАТІВ $M_2O_4 \cdot nH_2O$ ($M=Mn,Co,Ni,Cd$),
ФОРМАТІВ $M(HCO_2)_n$ ($M=Ag,Ni$) ТА ПРОДУКТІВ ЇХ ТЕРМОЛІЗУ»**

Спеціальність 02.00.04 – «Фізична хімія»

(Хімічні науки)

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

_____ А. М. Шапошник

Науковий керівник:
Баумер Вячеслав Миколайович,
кандидат хімічних наук,
старший науковий співробітник

Харків – 2018

АНОТАЦІЯ

Шапошник А.М. Закономірності процесів утворення та структурні особливості оксалатів $MC_2O_4 \cdot nH_2O$ ($M=Mn, Co, Ni, Cd$), формиатів $M(HCO_2)_n$ ($M=Ag, Ni$) та продуктів їх термолізу. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія (хімічні науки). – Державна наукова установа «Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» Національної академії наук України»; Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України, Харків, 2018.

Актуальність теми. Оксалати та формиати перехідних металів є досить розповсюдженими сполуками, що цікаві як солі з низькою термічною стабільністю. Особливістю таких солей є можливість отримати як чисту металічну фазу так і оксид металу, з можливістю контролю розміру частинок та ступеню окиснення металу в залежності від умов термолізу та середовища. Отримані таким чином оксидні матеріали, завдяки своїм різноманітним властивостям, знаходять широке застосування в електронній техніці (в тому числі і мікроелектроніці), у виробництві ефективних сорбентів, активних мас лужних акумуляторів, селективних каталізаторів, сенсорних датчиків і металокерамічних виробів з високими експлуатаційними характеристиками, магнітних матеріалів, напівпровідникових термісторів, феритних матеріалів, спінтронних пристроїв тощо. Загальновідомим є факт, що значною мірою структура та властивості продуктів розкладання залежать від структури вихідних сполук, з яких ці продукти отримано. Тому структура вказаних температурно нестабільних сполук викликає інтерес.

Структура як гідратів, так і безводних оксалатів перехідних металів цікава тим, що, як свідчить аналіз літературних джерел, серед них є кілька модифікацій, що відрізняються як структурними типами, так і значеннями щільності, наявністю розупорядкованості і т.п., хоча ці дані слід вважати

попередніми, оскільки в більшості випадків структури досліджені в сорокові роки ХХ ст. фотометодом, і тому є ненадійними і до кінця не розшифрованими, вони потребують перегляду і уточнення. Також відсутня інформація щодо аналізу даних сполук на предмет чистоти та структурних особливостей досліджених сучасними методами рентгеноструктурного аналізу, до яких належить метод Рітвельда, що знаходить широке застосування в останні роки завдяки можливості аналізувати порошкові рентгенограми кількісно. Таким чином, можна сказати, що постійний інтерес до цих об'єктів в літературі простежується, оскільки ряд питань, пов'язаних з будовою і властивостями оксалатів, форміатів перехідних металів і продуктів їх термолізу залишаються нез'ясованими до теперішнього часу і тому є актуальними. Отримані таким способом оксидні матеріали при використанні в сучасних нанотехнологіях мають не тільки бути чистими або мати заданий склад, а й характеризуватися потрібними розмірами та анізотропною формою частинок тощо. Тому є актуальним також дослідження структурних перетворень, що протікають в процесі отримання таких оксидних матеріалів.

Отже, *дисертація присвячена* дослідженню як невідомих так і особливостей уже відомих структур з літератури гідратів та безводних оксалатів і форміатів перехідних металів за допомогою сучасних методів рентгеноструктурного аналізу (монокристалльний аналіз, розшифровка структури за порошковими даними, аналіз за методом Рітвельда, вискотемпературне рентгенографування *in situ*) з використанням даних растрової електронної мікроскопії та термогравіметричного аналізу.

Для дигідрату оксалату марганцю(II) отримано структурні дані для трьох поліморфних модифікацій дигідрату оксалату марганцю(II) α' , α'' та β -модифікація монокристалльним методом, що утворюються одночасно при самочинному розпаді кристалів тригідрату оксалату марганцю(II). Відома з літератури β -модифікація для дигідратів оксалатів заліза(II), кобальту(II) та

нікелю(II) описана як ромбічна, в той час для марганцю(II), за нашими даними, β -модифікація є моноклінною.

Дослідженням порошкових зразків дигідратів оксалатів марганцю(II), кобальту(II) та нікелю(II) встановлено, що їх структура є розупорядкованою. Відомо, що дигідрати оксалатів 3d-металів відносяться до т.зв. OD-структур, розупорядкування в яких враховується за допомогою додаткових елементів симетрії, що включаються до символу просторової групи, використання таких просторових груп для розрахунків за методом Рітвельда є неприйнятним. В даній роботі запропоновано в рамках класичних груп симетрії ввести розупорядкування за допомогою векторів зміщення, що знайдені з диференційної карти Фур'є. Дана модель розупорядкування дозволяє провести розрахунки з задовільним результатом, отриману модель можна використовувати і для схожих сполук.

За даними порошкових рентгенограм знайдено нову поліморфну модифікацію безводних оксалатів марганцю(II) та кадмію(II) (γ - MnC_2O_4 та γ - CdC_2O_4), що кристалізуються в ромбічній сингонії, кожен атом металу координований сімома атомами кисню, що належать до п'яти оксалат іонів. Атом металу знаходиться в спеціальному положенні на площині дзеркального відбиття, оксалат-іони також знаходяться в спеціальних положеннях: один розташований на площині дзеркального відбиття, інший на осі другого порядку в центрі симетрії. Дана поліморфна модифікація утворюється при термолізі гідратів, є метастабільною, не щільноупакованою та має нижче значення густини порівняно з відомими модифікаціями.

Для безводних оксалатів нікелю(II) та кобальту(II) визначено структуру β -модифікації, яка є продуктом термолізу відповідних гідратів. Показано, що розупорядкованість структури зберігається при термолізі, тобто доведено, що β -модифікація може бути розупорядкованою, всупереч існуючим літературним даним.

Визначено структуру формиату срібла(I), особливістю якої є утворення кластерів $\text{Ag-Ag}=2,919 \text{ \AA}$, що спостерігаються і в інших сполуках даного металу. Аналізом структури цієї нестабільної сполуки показано, що її спонтанний розпад за кімнатної температури призводить до утворення пластівчастих наночастинок металічного срібла.

У дисертаційній роботі *вперше*: (1) остаточно з'ясовано структуру α' -, α'' - та β -модифікацій $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, що утворюються при самочинному розпаді тригідрату; (2) знайдено кристалічну структуру γ -модифікації безводних оксалатів марганцю(II) та кадмію(II) за даними порошкової дифракційної картини; дана модифікація є метастабільною і в випадку γ - CdC_2O_4 повільно перетворюється у відому β -модифікацію; (3) отримано структурні дані для β -модифікації безводного оксалату нікелю(II) та кобальту(II) за даними порошкової дифракційної картини; (4) знайдено, що синтезовані порошки дигідратів оксалатів марганцю(II), кобальту(II) та нікелю(II) є розупорядкованими; (5) запропоновано моделі розупорядкованих структур, що дозволяють застосовувати метод Рітвельда для уточнення порошкових дифрактограм таких структур, оскільки існуюча модель розупорядкування (т.зв. OD-модель) не дозволяє проводити такі обчислення; (6) знайдено, що розупорядкованість, існуюча в дигідратах оксалатів Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , зберігається і в безводних оксалатах, що утворюються з перших під час термолізу; (7) визначено кристалічну структуру формиату срібла(I), аналізом котрої показано, що розпад цієї солі веде до утворення плоских наночастинок срібла нетипової морфології, що підтверджується РЕМ-дослідженням продукту розпаду.

Практичне значення одержаних результатів. Результати роботи розширюють фундаментальні знання в області хімії твердого тіла та будови оксалатів та формиатів перехідних металів і можуть бути корисними для ідентифікації фаз при розробці нових матеріалів на їх основі, а також як довідковий матеріал для спеціалістів у галузі хімії та фізики твердого тіла, а

також матеріалознавства. Використаний у роботі підхід поширює можливості метода Рітвельда та його застосування для аналізу подібних OD-структур. Кристалографічні характеристики 8 досліджених структур депоновано в банках структурних даних (Inorganic Crystal Structure Database ICSD, Karlsruhe) та (Cambridge Crystallographic Data Centre CCDC).

Ключові слова: кристалічна структура, поліморфізм, розупорядкованість, термічне розкладання, оксалат марганцю, оксалат кадмію, оксалат нікелю, формиат срібла.

ABSTRACT

A.N. Shaposhnyk. Patterns of formation processes and structural features of oxalates $MC_2O_4 \cdot nH_2O$ (M=Mn,Co,Ni,Cd), formates $M(HCO_2)_n$ (M=Ag,Ni) and products of their thermal decomposition. – Qualifying scientific paper, manuscript.

Thesis for a Candidate Degree in Chemistry: Speciality 02.00.04 – Physical Chemistry (Chemistry). – State Scientific Institution “Institute for Single Crystals” National Academy of Science of Ukraine; V. N. Karazin Kharkiv National University, the Ministry of Education and Science of Ukraine, Kharkiv, 2018.

Actuality of the subject. Transition metal oxalates and formates are widely common compounds which are of interest as salts with low thermal stability. They are used to obtain both a pure metallic phase and metal oxide, with the ability to control the particles size and metal valence, depending on the conditions of thermolysis. The oxide materials are widely used in electronic technology (including microelectronics), in the production of effective sorbents, active masses of alkaline batteries, selective catalysts, sensors and metal ceramic products with high performance characteristics, magnetic materials, semiconductor thermistors, ferrite materials, spintronic devices, etc. It is well-known that the structure and properties of decomposition products depend on crystal structure of the initial compounds from which these products are obtained.

Crystal structure of transition metal hydrates and anhydrous oxalates is of interest because among them, there are several modifications that differ in structural types and density values, presence of disordering, etc., although these data should be considered as unreliable. In most cases the structures were investigated in the forties of the XX century, they need to be reviewed and refined. Also, there is no information on the analysis of these compounds for purity and structural features by modern X-ray diffraction methods, which includes the Rietveld method. The oxide materials obtained in this way must be under control of purity, size and anisotropic form of particles which will be used as useful

materials. Therefore, the study of structural transformations occurring in the process of obtaining such oxide materials is also relevant.

Thus, the *thesis is devoted* to the study of new structures and structural features of hydrates and anhydrous oxalates and formates of transition metals already known from the literature using modern methods of X-ray diffraction analysis (single crystal, powder-structure analysis, Rietveld method, high-temperature X-Ray *in situ*) using data from raster electron microscopy and thermogravimetric analysis.

Structural data for three polymorphic (α' , α'' and β) modifications of manganese oxalate dihydrate were obtained by a single crystal method, which are formed after decomposition of manganese oxalate trihydrate crystals. It was known that β -modification for iron(II), cobalt(II) and nickel(II) oxalate dihydrates is described as orthorhombic, while for manganese(II), according to our data, β -modification is monoclinic.

The structure of manganese(II), cobalt(II) and nickel(II) oxalate dihydrates is disordered. It is known that dihydrates of 3d-metal oxalates are so-called OD structures, whose disordering was taken into account with the symmetry elements included in the symbol of a space group, is unacceptable for using the Rietveld method. Disordering for these powder patterns was considered by including the displacement vectors found from the Fourier differential map to the structure within the classical symmetry group. This model of disordering allowed us to make calculations with satisfactory results, which makes the model usable for similar compounds.

A new polymorphic modification of anhydrous manganese(II) and cadmium(II) oxalates (γ - MnC_2O_4 and γ - CdC_2O_4) was obtained from the powder patterns. Crystal structure is crystallized in the orthorhombic system, each metal atoms coordinated with seven oxygen atoms belonging to five oxalate ions. The metal atom is in a special position on the mirror plane, and oxalate ions are also in special positions: one is located on the mirror plane, the other on the two-fold axis

in the center of symmetry. This polymorphic modification is formed by thermolysis of hydrates, is metastable, not close packed, and has a lower density value than known modifications.

The structure of β -modification for anhydrous nickel(II) and cobalt(II) oxalates is determined, which is the product of the thermolysis of the corresponding hydrates. It is shown that the disordering of the structure is kept in the hydrates, which proves that β -modification can be disordered, in spite of existing literary data.

The structure of silver(I) formate was determined by single crystal X-Ray data, whose feature is the formation of Ag–Ag clusters (2.919Å), is observed in other compounds of this metal. A structure analysis of this unstable compound has shown that its spontaneous decay at room temperature leads to the formation of plastic nanoparticles of metallic silver.

In the Thesis *for the first time*: (1) the structure of α' -, α'' - and β -modifications of $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ formed during the spontaneous decomposition of trihydrate was finally determined; (2) the crystal structure of γ -modification of anhydrous manganese(II) and cadmium(II) oxalates was found according to the powder diffraction pattern; This modification is metastable and in the case of γ - CdC_2O_4 slowly transforms into a known β -modification; (3) Structural data were obtained for β -modification of anhydrous nickel(II) and cobalt(II) oxalate according to the powder patterns; (4) it was found that the powders of the dihydrates of manganese(II), cobalt(II) and nickel(II) oxalates are disordered; (5) models of disordered structures are proposed, which allow to use the Rietveld method to specify the powder diffraction patterns for such structures; (6) the disorder that exists in the dihydrates of the oxalates Mn(II), Co(II), Ni(II), is also present in the anhydrous oxalates formed from the thermolysis; (7) the crystal structure of silver(I) formate is determined, the analysis of which showed that the decomposition of this salt leads to the formation of flat silver nanoparticles of non-typical morphology.

The practical significance of the results obtained. The results of the work broaden the fundamental knowledge in the field of solid-state chemistry and the structure of oxalates and formates of transition metal and can be useful for identifying phases in the development of new materials on their basis, as well as reference material for specialists in the field of chemistry and solid state physics, as well as materials science . The approach used extends the applicability of the Rietveld method for the analysis of similar OD structures. The crystallographic characteristics of the 8 structures are deposited in structural data banks (Inorganic Crystal Structure Database ICSD, Karlsruhe) and (Cambridge Crystallographic Data Center CCDC).

Key words: crystal structure, polymorphism, disordering, thermal decomposition, manganese oxalate, cadmium oxalate, nickel oxalate, silver formate.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати

дисертації:

1. Puzan, A. N.; Baumer, V. N.; Mateychenko, P. V. Structure and decomposition of the silver formate $\text{Ag}(\text{HCO}_2)$. *J. Solid State Chem.* **2017**, 246, 264–268. (Видання входить до наукометричної бази даних Scopus) *Здобувачкою отримано сполуки для дослідження, проведено рентгеноструктурні дослідження сполук, обробка отриманих даних, підготовлено статтю до друку.*

2. Puzan, A. N.; Baumer, V. N.; Vashchenko, V. V.; Sofronov, D. S. Polymorphism of anhydrous cadmium oxalate CdC_2O_4 . *J. Alloys Compd.* **2017**, 726, 751–757. (Видання входить до наукометричної бази даних Scopus) *Здобувачкою виконано синтез, рентгеноструктурні дослідження сполук, обробка отриманих даних, підготовлено статтю до друку.*

3. Puzan, A. N.; Baumer, V. N.; Mateychenko, P. V. Novel modification of anhydrous transition metal oxalates from powder diffraction. *Acta Crystallogr. C* **2017**, 73(11), 911–916. *Здобувачкою отримано сполуки для дослідження, проведено рентгеноструктурні дослідження сполук, проведений розрахунок отриманих рентгенограм, підготовлено статтю до друку.*

4. Puzan, A. N.; Baumer, V. N.; Lisovytskiy, D. V.; Mateychenko, P. V. Structure disordering and thermal decomposition of manganese oxalate dihydrate, $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *J. Solid State Chem.* **2018**, 260, 87–94. (Видання входить до наукометричної бази даних Scopus) *Здобувачкою проведено синтез, виконано рентгеноструктурні дослідження та розрахунки для отриманих сполук, підготовлено статтю до друку.*

5. Puzan, A. N.; Baumer, V. N.; Lisovytskiy, D. V.; Mateychenko, P. V. Structure transformations in nickel oxalate dihydrate $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and nickel formate dihydrate $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ during thermal decomposition. *J. Solid State Chem.* **2018**, 266, 133–142. (Видання входить до наукометричної бази даних

Scopus) *Здобувачкою отримано сполуки для дослідження, проведено рентгеноструктурні дослідження сполук, обробка отриманих даних, підготовлено статтю до друку.*

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

6. Пузан А.Н. Исследование структуры карбоната марганца, оксалата марганца и продуктов их термоллиза / А.Н. Пузан, В.Н. Баумер // «Хімічні Каразінські читання – 2011» : III Всеукраїнська наукова конференція студентів і аспірантів, 18-21 квітня 2011 р. : Тези доп. – Харків, 2011. – С. 26. *Здобувачкою проведено синтез, виконано рентгеноструктурні дослідження та розрахунки для отриманих сполук, підготовлено усну доповідь.*

7. Пузан А. Н. Рентгеноструктурное исследование оксалата марганца и продуктов его термоллиза / А. Н. Пузан // X Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 17-19 квітня 2012 р. : Тези доп. – Харків, 2012. – С. 57. *Здобувачкою проведено синтез, виконано рентгеноструктурні дослідження та розрахунки для отриманих сполук, підготовлено усну доповідь.*

8. Пузан А.Н. Структура α -модификации безводных оксалатов переходных металлов / А.Н. Пузан, В.Н. Баумер // «Хімічні Каразінські читання – 2012» : IV Всеукраїнська наукова конференція студентів і аспірантів, 23-26 квітня 2012 р. : Тези доп. – Харків, 2012. – С. 64. *Здобувачкою отримано сполуки для дослідження, проведено рентгеноструктурні дослідження сполук, обробка отриманих даних, підготовлено усну доповідь.*

9. Пузан А.Н. Исследование полиморфизма безводных оксалатов марганца и кадмия / А.Н. Пузан, В.Н. Баумер, В.В. Ващенко // «Хімічні Каразінські читання – 2013» : V Всеукраїнська наукова конференція студентів і аспірантів, 22-25 квітня 2013 р. : Тези доп. – Харків, 2013. – С. 58–59. *Здобувачкою проведено синтез, виконано рентгеноструктурні*

дослідження та розрахунки для отриманих сполук, підготовлено усну доповідь.

10. Пузан А. М. Дослідження кристалічної структури оксалатів марганцю та кадмію і продуктів їх термолізу / А. М. Пузан, В. М. Баумер, Д. В. Лісовицький // «Львівські хімічні читання – 2013» : XIV наукова конференція, 26-29 травня 2013 р. : Тези доп. – Львів, 2013. – С. У22. *Здобувачкою отримано сполуки для дослідження, проведено рентгеноструктурні дослідження сполук, обробка отриманих даних, підготовлено усну доповідь.*

11. Пузан А. Н. Кристаллическая структура безводных формиатов свинца и серебра / А. Н. Пузан, В. Н. Баумер // XIX Українська конференція з неорганічної хімії, 7-11 вересня 2014 р. : Тези доп. – Одеса, 2014. – С. 183. *Здобувачкою проведено синтез, виконано рентгеноструктурні дослідження та розрахунки для отриманих сполук, підготовлено усну доповідь.*

12. Puzan A. Anhydrous silver and lead formate: crystal structure and decomposition / A. Puzan, V. Baumer, I. Zatovskiy // VIIIth International Conference in Chemistry “Toulouse-Kiev”, 1-4 June 2015 : abstract – Toulouse (France), 2015. – С. 86. *Здобувачкою отримано сполуки для дослідження, проведено рентгеноструктурні дослідження сполук, обробка отриманих даних, підготовлено постерну доповідь.*

13. Пузан А. Поліморфні модифікації безводних оксалатів марганцю (MnC_2O_4) та кадмію (CdC_2O_4) / А. Пузан, В. Баумер // «Львівські хімічні читання – 2017» : XVI наукова конференція, 28-31 травня 2017 р. : Тези доп. – Львів, 2017. – С. Н61. *Здобувачкою отримано сполуки для дослідження, проведено рентгеноструктурні дослідження сполук, обробка отриманих даних, підготовлено постерну доповідь.*

14. Puzan A. Novel crystal modification of anhydrous MnC_2O_4 and CdC_2O_4 / A. Puzan, V. Baumer // IXth International Conference in Chemistry “Toulouse-Kiev”, 4-9 June 2017: abstract – Kyiv, 2017. – С. 222. *Здобувачкою*

отримано сполуки для дослідження, проведено рентгеноструктурні дослідження сполук, обробка отриманих даних, підготовлено постерну доповідь.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	17
ВСТУП.....	18
РОЗДІЛ 1. ОКСАЛАТИ ТА ФОРМІАТИ ПРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ: СТРУКТУРА ТА ТЕРМОДИНАМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ (огляд літературних даних).....	24
1.1. Гідрати оксалатів перехідних металів.....	25
1.1.1. Тетрагідрати оксалатів перехідних металів $MC_2O_4 \cdot 4H_2O$ ($M=Co^{2+}, Zn^{2+}$).....	28
1.1.2. Тригідрати оксалатів перехідних металів $MC_2O_4 \cdot 3H_2O$ ($M=Mn^{2+}, Cd^{2+}$).....	29
1.1.3. α -Модифікація дигідратів оксалатів перехідних металів $\alpha-MC_2O_4 \cdot 2H_2O$ ($M=Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$).....	31
1.1.4. β -Модифікація дигідратів оксалатів перехідних металів $\beta-MC_2O_4 \cdot 2H_2O$ ($M=Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$).....	33
1.1.5. γ -Модифікація дигідратів оксалатів перехідних металів $\gamma-MC_2O_4 \cdot 2H_2O$ ($M=Mn^{2+}$).....	34
1.1.6. Інші відомі гідрати $MC_2O_4 \cdot nH_2O$	35
1.2. Безводні оксалати.....	37
1.3. Термічне розкладання оксалатів перехідних металів.....	40
1.4. Гідрати форміатів перехідних металів $M(CO_2H)_2 \cdot (H_2O)_2$ ($M= Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}$).....	46
1.5. Термічне розкладання дигідратів форміатів перехідних металів..	49
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1.....	50
РОЗДІЛ 2 ОТРИМАННЯ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ГІДРАТІВ ОКСАЛАТІВ $Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}$ ТА ФОРМІАТІВ Ag^+, Ni^{2+}	51
2.1. Умови синтезу сполук для дослідження	51

2.2. Методи дослідження.....	53
2.2.1. Методи індексування рентгенограм.....	54
2.2.2. Метод Рітвельда та його застосування для вивчення мікроструктурних особливостей структури.....	58
2.3. Дериватографічне дослідження.....	68
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2.....	71
РОЗДІЛ 3. ДИГІДРАТИ ОКСАЛАТІВ Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} : СТРУКТУРА, ПОЛІМОРФІЗМ ТА РОЗУПОРЯДКОВАНІСТЬ.....	72
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3.....	95
РОЗДІЛ 4 СТРУКТУРА БЕЗВОДНИХ ОКСАЛАТІВ Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} та ФОРМІАТУ СРІБЛА(I).....	96
4.1 γ -Модифікація безводних оксалатів.....	96
4.2 Температурне дослідження <i>in situ</i> $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$, $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ та $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$	107
4.3 β -Модифікація безводних оксалатів.....	111
4.4 Форміат срібла(I).....	114
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4.....	118
РОЗДІЛ 5. КІНЦЕВІ ПРОДУКТИ РОЗКЛАДАННЯ $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$, $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$, $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$, $CdC_2O_4 \cdot 2H_2O$, $Ag(HCO_2)$ та $Ni(HCO_2)_2 \cdot 2H_2O$	119
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5.....	128
ВИСНОВКИ.....	129
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	131
ДОДАТОК А. СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ.....	145
ДОДАТОК Б.....	149

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

КЧ	координаційне число
Пр.гр.	просторова група
ДМФА	диметилформаїд
РЕМ	растрова електронна мікроскопія
МНК	метод найменших квадратів
ТГ	термогравіметрія
ДТА	диференціальний термічний аналіз
МОС	металорганічні сполуки
ПТ	паралельне темперування
СВ	симульований відпал
МК	Монте-Карло
ОКР	область когерентного розсіювання

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. Оксалати та формиати перехідних металів є досить розповсюдженими сполуками, що досліджувалися як солі з низькою термічною стабільністю. Особливістю таких солей є можливість отримати як чисту металічну фазу так і оксид металу, з можливістю контролю розміру частинок та ступеню окиснення металу в залежності від умов термолізу та середовища.¹⁻⁵

Оксидні матеріали завдяки своїм різноманітним властивостям знаходять широке застосування в електронній техніці (в тому числі і мікроелектроніці), у виробництві ефективних сорбентів,⁶⁻⁸ активних мас лужних акумуляторів,⁹ селективних каталізаторів,¹⁰⁻¹⁵ сенсорних датчиків і металокерамічних виробів з високими експлуатаційними характеристиками.¹⁶⁻¹⁸ До оксидних матеріалів, що застосовуються для більшості зазначених цілей, пред'являються високі вимоги по чистоті, стехіометричному та фазовому складі. Перспективним способом отримання оксидів металів є термоліз металорганічних сполук (МОС). Відомо, що властивості отриманих оксидів шляхом термічного розкладання солі залежать від кристалічної структури вихідної речовини, що залежить від умов синтезу та умов термічної обробки матеріалу.^{19,20}

Структура як гідратів, так і безводних оксалатів перехідних металів викликає інтерес тим, що серед них є кілька модифікацій, що відрізняються як структурними типами, так і значеннями щільності, наявністю розупорядкованості і т.п.

В більшості випадків структури досліджені в сорокові роки фотометодом, тому є ненадійними і до кінця не розшифрованими, вони потребують перегляду і уточнення. Також відсутня інформація щодо аналізу даних сполук на предмет чистоти та структурних особливостей сучасними методами рентгеноструктурного аналізу, до яких належить метод Рітвельда,

що знаходить широке застосування в останні роки завдяки можливості аналізувати порошкові рентгенограми кількісно. Таким чином, можна сказати, що постійний інтерес до цих об'єктів в літературі простежується, оскільки ряд питань, пов'язаних з будовою і властивостями оксалатів, форміатів перехідних металів і продуктів їх термолізу залишаються нез'ясованими до теперішнього часу.

Створення і розвиток нових високоефективних методів синтезу оксидних матеріалів з анізотропною формою частинок є найважливішим завданням сучасної препаративної нанохімії. Один із перспективних і досить розповсюджених методів синтезу таких матеріалів заснований на явищі псевдоморфізму, тобто здатності вихідної речовини при термообробці перетворюватися в оксид без істотної зміни морфології частинок. Оксиди марганцю традиційно знаходять практичне застосування в якості магнітних матеріалів, сорбентів, каталізаторів, напівпровідникових термісторів. Оксалат марганцю(II) використовується для отримання нанорозмірних оксидів марганцю в різних ступенях окиснення,¹⁸ виготовлення шпінелей нестехіометричного складу, з використанням термічного розкладання оксалатів,⁸ напівпровідникових матеріалів, що виявляють феромагнетичні властивості вище кімнатної температури. Ці матеріали є невід'ємним компонентом для розвитку спінтронних пристроїв.^{19,21}

Дослідженню процесів, що відбуваються при термічному розкладанні оксалатів присвячено достатню кількість робіт. Це пов'язано з тим, що оксалати 3d металів, використовуються для отримання порошкоподібних металів, каталітично активних металів, для виготовлення модифікованих каталізаторів, феритних і металокерамічних матеріалів.

Мета дослідження – встановлення невідомої структури оксалатів та форміатів перехідних металів та дослідження впливу архітектури вихідної матриці на структуру продуктів термолізу.

Для досягнення основної мети роботи необхідно було вирішити такі **задачі:**

- синтезувати необхідні сполуки, за можливості отримати необхідні для монокристалного дослідження кристали та характеризувати їх за допомогою термографічного, електрономікроскопічного та рентгенофазового аналізу;
- провести розшифровку структур монокристалним методом або за порошковими даними та порівняти знайдені структури з відомими;
- отримати та проаналізувати порошкові рентгенограми синтезованих сполук і порівняти з результатами монокристалного аналізу;
- дослідити наявність розупорядкування в синтезованих дигідратах та розробити алгоритм урахування цього явища при кількісному аналізі за методом Рітвельда та його вплив на структуру продуктів термолізу;
- дослідити поліморфізм та ізоструктурність оксалатів марганцю(II), кобальту(II), нікелю(II) та кадмію(II);
- проаналізувати перебіг утворення кінцевих продуктів розкладання синтезованих сполук та порівняти результати з відомими даними

Об'єкт дослідження – кристалічні структури, розупорядкованість, поліморфізм та процес термічного розкладання оксалатів та форміатів перехідних металів.

Предметом дослідження є гідрати оксалатів марганцю(II), кобальту(II), нікелю(II), кадмію(II), безводні оксалати марганцю(II), кобальту(II), нікелю(II), кадмію(II), форміат срібла(I), дигідрат форміату нікелю(II) та продукти їх термолізу.

Методи дослідження. Кристалічні структур оксалатів та форміатів перехідних металів отримано в результаті проведення рентгеноструктурного експерименту, використовуючи як монокристалні, так і порошкові методи розшифровки. Термогравіметричні дослідження виконано за допомогою ДТА-ТГ аналізу та високотемпературного рентгенографування *in situ*. Для

характеризації отриманих сполук використано дані растрової електронної мікроскопії. Кількісний розрахунок порошкових рентгенограм виконано за допомогою методу Рітвельда.

Наукова новизна одержаних результатів. У дисертаційній роботі **вперше:**

– досліджено перебіг процесів дегідратації і термолізу гідратів оксалатів (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+}), формиату нікелю(II) та розпад формиату срібла(I);

– визначені структурні характеристики поліморфних α' -, α'' - та β -модифікацій $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$, модифікації безводних оксалатів γ -модифікація марганцю(II) та кадмію(II), β -модифікація нікелю(II) та кобальту(II);

– встановлено, що полікристалічні зразки дигідратів оксалатів марганцю(II), кобальту(II) та нікелю(II) є розупорядкованими; розроблено та апробовано алгоритм, що дозволяє застосовувати метод Рітвельда для уточнення порошкових дифрактограм розупорядкованих структур;

– встановлено кристалічну структуру формиату срібла(I) та показано, що розпад солі веде до утворення плоских наночастинок срібла нетипової морфології.

Особистий внесок автора. Автором проведений інформаційний пошук, аналіз наукової літератури за темою дисертації, синтез необхідних сполук, проведення рентгеноструктурних досліджень оксалатів та формиатів перехідних металів, виконання розрахунків за методом Рітвельда та розшифрування структур з отриманих дифрактограм, обробка та узагальнення даних. Автор приймала активну участь у постановці задач, аналізі, обговоренні й узагальненні отриманих результатів, формулюванні висновків, написанні публікацій, дисертації та автореферату.

Високотемпературні дослідження *in situ* проведено в «Інституті Фізичної хімії» ПАН (Варшава, Польща; д.х.н. Д. В. Лісовицький), електронномікроскопічний аналіз проведено в ДНУ НТК «Інститут

монокристалів» (П. В. Матейченко), гідротермальний синтез оксалату кадмію(II) виконано в ДНУ НТК «Інститут монокристалів» (к.х.н. В. В. Ващенко).

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота є частиною планових досліджень відділу рентгеноструктурних досліджень і квантової хімії ім. О. В. Шишкіна ДНУ НТК «Інститут монокристалів» НАН України і виконувалась в рамках наступних наукових тем, у яких здобувачка була виконавцем:

- Супрамолекулярна архітектура молекулярних кристалів на основі топології міжмолекулярних взаємодій (№ держреєстрації 0113U001411);
- Супрамолекулярна архітектура та властивості функціональних органічних матеріалів (№ держреєстрації 0116U001211).

Апробація результатів дисертації. Результати дисертації були представлені на наступних наукових конференціях: III Всеукраїнська наукова конференція студентів і аспірантів «Хімічні Каразінські читання-2011» (Харків, Україна, 2011); X Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (Харків, Україна, 2012); IV Всеукраїнська наукова конференція студентів і аспірантів «Хімічні Каразінські читання-2012» (Харків, Україна, 2012); XIV наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2013» (Львів, Україна, 2013); V Всеукраїнська наукова конференція студентів і аспірантів «Хімічні Каразінські читання-2013» (Харків, Україна, 2013); XIX Українська конференція з неорганічної хімії (Одеса, Україна, 2014); 8th International Conference in Chemistry «Toulouse-Kiev» (Toulouse, France, 2015); XVI наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2017» (Львів, Україна, 2017); 9th International Conference in Chemistry «Kyiv-Toulouse» (Kyiv, Ukraine 2017).

Практичне значення одержаних результатів. Результати роботи розширюють фундаментальні знання в області хімії твердого тіла та будови оксалатів та форміатів перехідних металів і можуть бути корисними для

ідентифікації фаз при розробці нових матеріалів на їх основі, а також як довідковий матеріал для спеціалістів у галузі хімії та фізики твердого тіла, а також матеріалознавства. Використаний у роботі підхід поширює можливості метода Рітвельда та його застосування для аналізу подібних OD-структур. Кристалографічні характеристики 8 досліджених структур депоновано в банках структурних даних (Inorganic Crystal Structure Database ICSD, Karlsruhe) та (Cambridge Crystallographic Data Centre CCDC).

Публікації. Результати дисертації опубліковано в 14 наукових роботах, в тому числі в 5 статтях у наукових фахових журналах і у 9 збірниках тез міжнародних і українських конференцій.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаної літератури (133 найменування), містить 29 таблиць, 50 рисунків і 2 додатки. Обсяг дисертації 162 сторінки.

РОЗДІЛ 1. ОКСАЛАТИ ТА ФОРМАТИ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ: СТРУКТУРА ТА ТЕРМОДИНАМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ

(огляд літературних даних)

Щавлева кислота $((\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ є найпростішою дикарбоновою кислотою. Оксалат-аніон найбільш відомий та широко-досліджений ліганд в координаційній хімії. Потенційно може виступати в якості тетрадентатного ліганду, але в більшості випадків діє, як моно-, бі- та три-дентатний ліганд, утворюючи моноядерні або поліядерні комплекси металів.

Оксалати перехідних металів широко-розповсюджені в природі, а саме в камінні (мінерали), ґрунті, водоймищах та в значній кількості живих організмів, включаючи рослини та тварини. Вони входять до групи відносно рідкісних та дефіцитних мінералів, що зазвичай класифікуються, як «органічні кристали» або «органічні мінерали», до даного класу сполук також відносяться формиати, ацетати та ін.²² В природі існує декілька видів мінералів на основі оксалату марганцю(II), наприклад, $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – лінбергіт, як вторинний мінерал гранітного пегматиту,²³ $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ частково знаходиться в кристалах природного кварцу. Мінерали оксалату кальцію(II) (моно-, ди- та тригідрати $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)$), найбільш поширена «сім'я» органічних мінералів у природних середовищах, що зазвичай зустрічаються в карбонатних залежнях, морських та озерних відкладеннях, гідротермальних жилах та лігніті.²⁴ Оксалати кальцію(II) є також найпоширенішими біомінералами, знайдені в рослинах і широко відомі у життєвих науках за рахунок їх спільної асоціації із захворюваннями каменів у нирках (сечокам'яна хвороба).^{24–27} Найбільш поширеним мінералом оксалату кальцію(II) в усіх середовищах є вевеліт, $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$, тоді як відповідний дигідрат, веделіт, другорядний.²⁸ Каоксит $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – досить рідкісний мінерал, зустрічається в окремих випадках. Вевеліт був виявлений у трьох основних типах родовищ: приповерхневий (біологічний), діагенетичні та гідротермічні. Спочатку веделіт був виявлений у вигляді кристалів розміру

міліметра, з осадкової породи моря Ведела (Антарктида) і пізніше був виявлений в печерах із Західної Австралії, Південної Англії та різних регіонів Сполучених Штатів Америки.²⁹ Каоксит, який має гідротермічне походження, спочатку був знайдений в шахті "Cerchiara" біля Фаггіона, східної Лігурії (Італія), пов'язаної з кварцом та баритом. Для заліза відомий мінерал гумбольтин $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, виявлений в залежнях бурого вугілля.

1.1. Гідрати оксалатів перехідних металів

З літератури відомо, що оксалати перехідних металів є ізоструктурними сполуками, та в залежності від атома металу можуть мати декілька поліморфних форм одного гідрату. З досліджень можливо виділити для таких металів як Fe^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} – α , α' та α'' -модифікацію дигідрату оксалату, для Co^{2+} , Fe^{2+} та Ni^{2+} – β -модифікацію дигідрату оксалату, для Mn^{2+} – γ -модифікацію дигідрату оксалату.^{30,31} Також відомо про існування й інших гідратів тетра-, три-, ди- моно- та гемі- гідрати. Всі відомі сполуки представлені в Табл. 1.1.

Таблиця 1.1

Кристалографічні дані для відомих модифікацій $M(II)C_2O_4 \cdot nH_2O$

	Формула	Сингонія/ Пр. гр.	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V (Å ³)	Z	$D_{\text{роз.}}$ (Мг·м ⁻³)
1 ^{32*}	CoC ₂ O ₄ ·4H ₂ O	Триклінна/ <i>P</i> -1	6,227(1)	8,715(2)	11,106(2)	69,86(1)	83,45(1)	72,33(1)	539,1(2)	3	2,024
2 ^{33*}	ZnC ₂ O ₄ ·4H ₂ O	Тригональна/ <i>P</i> 3 ₁ 21	7,420(1)	7,420(1)	12,110(2)				577,4(1)	3	1,945
3 ^{33*}	ZnC ₂ O ₄ ·4H ₂ O	Тригональна/ <i>P</i> 3 ₂ 21	7,420(1)	7,420(1)	12,110(1)				577,4(1)	3	1,945
4 ^{34*}	MnC ₂ O ₄ ·3H ₂ O	Ромбічна/ <i>P</i> cca	9,766(1)	6,616(1)	10,519(1)				679,6(1)	4	1,926
5 ^{35*}	CdC ₂ O ₄ ·3H ₂ O	Триклінна/ <i>P</i> -1	5,990(1)	6,648(1)	8,573(1)	73,98(1)	74,20(1)	80,84(1)	309,3	2	2,732
6 ³⁶	α -MnC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	Моноклінна/ <i>C</i> 2/ <i>c</i>	11,765(1)	5,655(1)	9,637(1)		125,84(1)		519,7(1)	4	2,288
7 ^{37*}	α -FeC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	Моноклінна/ <i>C</i> 2/ <i>c</i>	12,011(1)	5,557 (5)	9,920 (9)		128,53(3)		518,0(8)	4	2,307
8 ^{38*}	α -CoC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	Моноклінна/ <i>C</i> 2/ <i>c</i>	11,707(2)	5,449(1)	9,648(2)		126,16(1)		496,9(2)	4	2,446
9 ³⁹	α -NiC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	Моноклінна/ <i>C</i> 2/ <i>c</i>	11,775(8)	5,333(9)	9,833(6)		127,21(4)		491,7	4	2,469
10 ^{40*}	α -ZnC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	Моноклінна/ <i>C</i> 2/ <i>c</i>	11,812(3)	5,402(1)	9,919(2)		127,72(2)		500,6(2)	4	2,513
11 ^{41*}	NiC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	Моноклінна/ <i>C</i> 2/ <i>c</i>	13,419(3)	6,562(1)	10,359(2)		138,84(3)		600,4	4	2,022
12 ⁴²	CoC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	Моноклінна/ <i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i>	6,62	7,80	6,62		131,57		255,7	2	2,376
13 ³⁰	α' -MnC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	Моноклінна/ <i>C</i> 2/ <i>c</i>	12,016(3)	5,632(4)	9,961(2)		128,37(7)		528,3	4	2,250

Продовження таблиці 1.1

14 ³⁰	α' -CoC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	Моноклінна/C2/c	11,775(2)	5,416(1)	9,859(2)		127,85(7)		496,13	4	2,450
15 ³⁰	α' -NiC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	Моноклінна/C2/c	11,775(8)	5,333(1)	9,833(6)		127,21(4)		491,84	4	2,468
16 ³⁰	α' -ZnC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	Моноклінна/C2/c	11,804(4)	5,403(1)	9,923(3)		127,70(1)		500,63	4	2,513
17 ³⁰	α'' -MnC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	Моноклінна/C2/c	12,016(3)	5,632(1)	9,748(1)		127,75			4	
18 ³⁰	α'' -CoC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	Моноклінна/C2/c	11,775(2)	5,416(1)	9,6504		126,23(7)		496,13	4	2,450
19 ³⁰	α'' -NiC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	Моноклінна/C2/c	11,775(8)	5,333(1)	9,7656		126,67(4)		491,84	4	2,468
20 ³⁰	α'' -ZnC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	Моноклінна/C2/c	11,804(4)	5,403(1)	9,7470		126,35(1)		500,63	4	2,513
21 ^{43*}	β -FeC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	Ромбічна/Ccsm	12,273	5,537	15,513				1057,10	8	2,261
22 ³⁰	β -CoC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	Ромбічна/Ccsm	11,877(3)	5,419(1)	15,624(4)				1005,58	8	2,417
23 ³⁰	β -NiC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	Ромбічна/Ccsm	11,842(3)	5,345(1)	15,716(4)				994,75	8	2,441
24 ^{44*}	γ -MnC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	Ромбічна/P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	6,262(4)	13,585(5)	6,091(4)				518,2(4)	4	2,294
25 ^{45*}	MnC ₂ O ₄ ·0.25H ₂ O	Ромбічна/Pbcn	9,010(3)	7,117(2)	11,755(4)				753,78	4	2,599
26 ⁴⁶	ZnC ₂ O ₄ ·H ₂ O	Ромбічна/Pbca	6,167(3)	9,403(1)	15,174(1)				879,94(8)	8	2,588

*-Опубліковано атомні координати

1.1.1. Тетрагідрати оксалатів перехідних металів $MC_2O_4 \cdot 4H_2O$

($M=Co^{2+}, Zn^{2+}$)^{32,33,42,47,48}

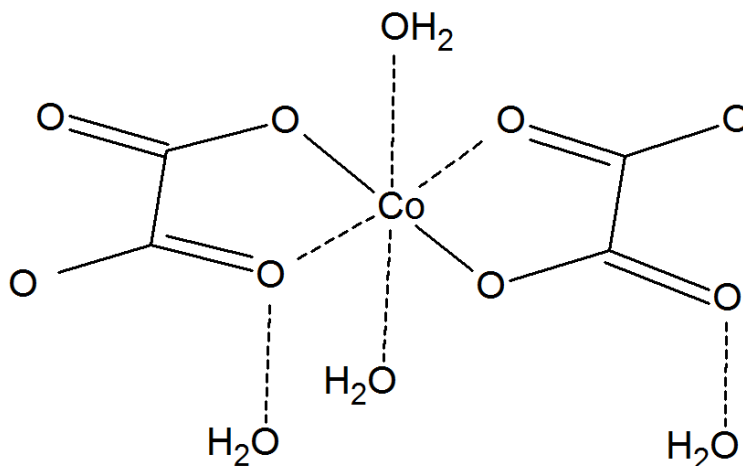


Рис. 1.1 Схема координації атома кобальту в структурі $CoC_2O_4 \cdot 4H_2O$.

$CoC_2O_4 \cdot 4H_2O$ отриманий повільною дифузією 4-амін-1,2,4-триазолу в метанолі з водним розчином $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ та $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$, та витримкою утвореного розчину на протязі двох тижнів, як результат були отримані кристали червоного кольору. $CoC_2O_4 \cdot 4H_2O$ що кристалізується в триклінній сингонії, просторова група . Атом металу координований чотирма атомами кисню, що належать двом оксалат-іонам в *транс*-положенні, відносно атома кобальту, та двома молекулами води також в *транс*-положенні, молекули кристалізаційної води знаходяться між утвореними ланцюгами вздовж напрямку $[011]$, що утримуються водневими зв'язками, КЧ=6 (Рис. 1.1). Його кристалічна структура побудована з одновимірних лінійних ланцюжків $[Co(H_2O)_2]^{2+}$, сполучених бісбідентатними оксалатними лігандами, і кристалізаційних молекул води. Ці структурні одиниці зшиваються тривимірною мережею водневих зв'язків. $CoC_2O_4 \cdot 4H_2O$ є нестабільною сполукою та з часом повільно перетворюється в $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$.

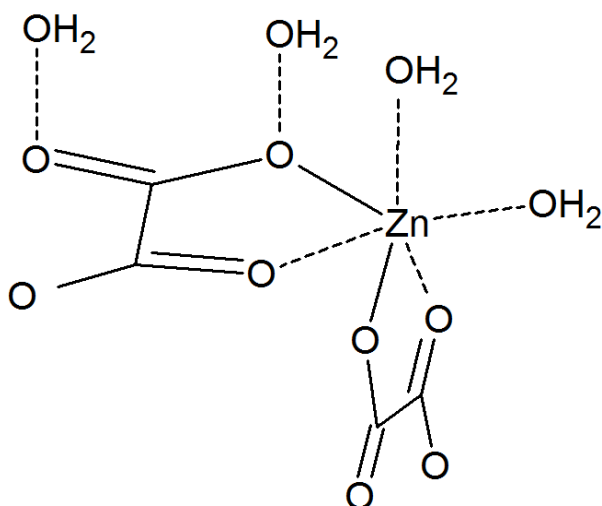


Рис. 1.2 Схема координації атома цинку в структурі $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Мі (Mei) та ін.³³ досліджували отримання та структурні особливості структури $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, в результаті було отримано два енантіомери спірального полімеру $[\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, що кристалізуються в тригональній сингонії просторова група $P3_121$ та $P3_221$. Координаційним поліедром атома металу є деформований октаедр, що сформований чотирма атомами кисню від двох місткових оксалатних лігандів та двох молекул води в *цис*-положенні, утворюючи зигзагоподібні ланцюги вздовж напрямку $[001]$ між якими знаходяться дві молекули кристалізаційної води які утримуються водневими зв'язками, КЧ=6 (Рис. 1.2).

1.1.2 Тригідрати оксалатів перехідних металів $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Mn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$)^{34,35,49-51}

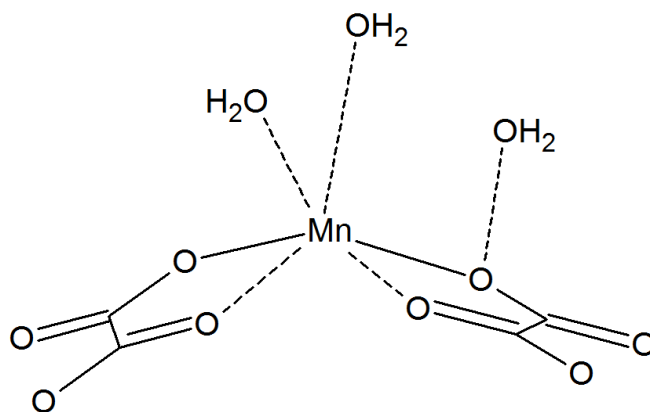


Рис. 1.3 Схема координації атома марганцю в структурі $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

$\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, отриманий взаємодією MnCO_3 та щавлевої кислоти ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) в водному середовищі, має форму голкоподібних кристалів з блідо-жовтим відтінком, кристалізується в ромбічній сингонії, просторова група $R\bar{3}ca$. Атом марганцю координований двома біс-бідентатними оксалат-іонами в *цис*-положенні відносно марганцю, де два атоми кисню одного оксалат-іону зв'язані з атомом металу та двома молекулами води, також у *цис*-положенні, утворюючи ланцюги вздовж осі a , $KЧ=6$, молекула кристалізаційної води знаходиться між ланцюгами (Рис. 1.3). $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ є нестабільною сполукою та з часом перетворюється на $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

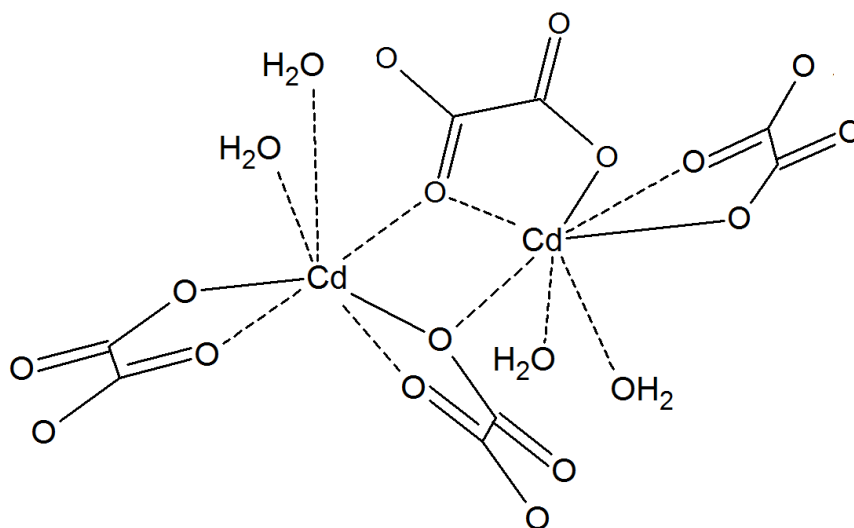


Рис. 1.4 Схема координації атома кадмію в структурі $\text{CdC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

$\text{CdC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, отриманий змішуванням водних розчинів розчинної солі кадмію з розчином щавлевої кислоти, є мікрокристалічним, але можливо отримати досить дрібні кристали $\text{CdC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ проводячи синтез у силікагелі. $\text{CdC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ кристалізується в триклінній сингонії, просторова група $P2_1$, що складається з двомірних масивів, утворених $\text{Cd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, в яких два атоми кадмію є симетрично незалежними та координовані сімома атомами кисню ($KЧ=7$), що належать п'яти оксалат-іонам та чотирьом молекулам води. Одна молекула води, що знаходиться в незалежній частині комірки, не координована та знаходиться в порожнинах, утворюючи сітку

водневих зв'язків. Координаційна геометрія кожного атома металу – це п'ятикутна біпіраміда з киснем молекули води та оксалат-іону в вершинах. Два оксалат-іони координовані двома атомами кисню в *цис*-положенні відносно атома кадмію, ці аніони утворюють ланцюжки в структурі, що пов'язують пари атомів кадмію через місткові оксалат-іони (Рис. 1.4). Завдяки хелатності оксалат-іону утворюється шарувата структура $\text{CdC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

1.1.3 α -Модифікація дигідратів оксалатів перехідних металів $\alpha\text{-MC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$)^{36,37,39,40,49,52–55}

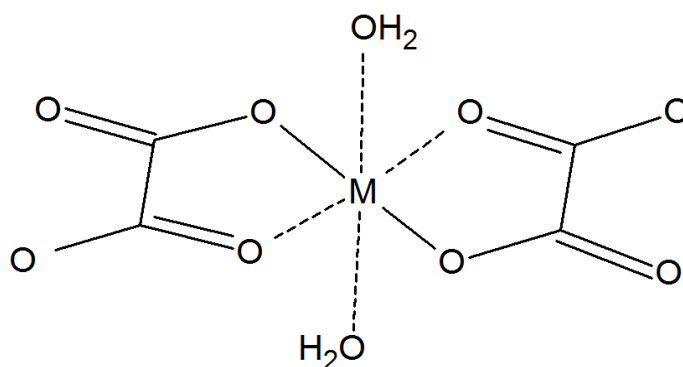


Рис. 1.5 Схема координації атома металу в структурі $\alpha\text{-MC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Дигідрати оксалатів перехідних металів широко розповсюджені в природі. Першим був досліджений мінерал гумбольдит $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, на основі отриманих структурних даних були зроблені подальші аналізи кристалічної структури дигідратів оксалатів перехідних металів, та виявлено ізоструктурність, в більшості випадків саме α -модифікація є найбільш розповсюдженою. В лабораторних умовах синтетично отримані дигідрати оксалатів перехідних металів взаємодією розчинної солі відповідного металу з незначним надлишком щавлевої кислоти або солі оксалату лужного металу. Умови синтезу температура, вихідні речовини та рН розчину впливає на поліморфну модифікацію отриманого дигідрату оксалату металу.^{31,42,47,48} Для $\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ реакція можлива безпосередньо при кімнатній температурі, в

той час як для Co^{2+} синтез проводиться при 320–330 К, а для Ni^{2+} необхідне довготривале нагрівання зі зворотнім холодильником (за даними роботи).³⁹

$\alpha\text{-M}\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M(II)}=\text{Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$) кристалізується в моноклінній сингонії просторова група $C2/c$. Кристалічна структура дигідратів оксалатів перехідних металів $\alpha\text{-M}\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ являє собою шарову полімерну структуру, що утворена стрічковими ланцюгами з плоских MO_4 квадратів біс-бідентатних оксалатних груп. Координаційна сфера M(II) – октаедр утворений шістьма атомами кисню, чотири з яких належать до двох оксалат-іонів, та двох молекул води. Біс-бідентатні оксалатні групи мають плоску будову та знаходяться в екваторіальній площині, а молекули води – в аксіальному положенні відносно атома металу (Рис. 1.5).

Також відомо про існування поліморфних модифікацій α' та α'' дигідрату оксалату $\text{M}\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$). Автори визначають,³⁰ що α' можливо віднести до α -модифікації, в той час як α'' -модифікація відрізняється в параметрах елементарної комірки лише по параметру c та куту β .

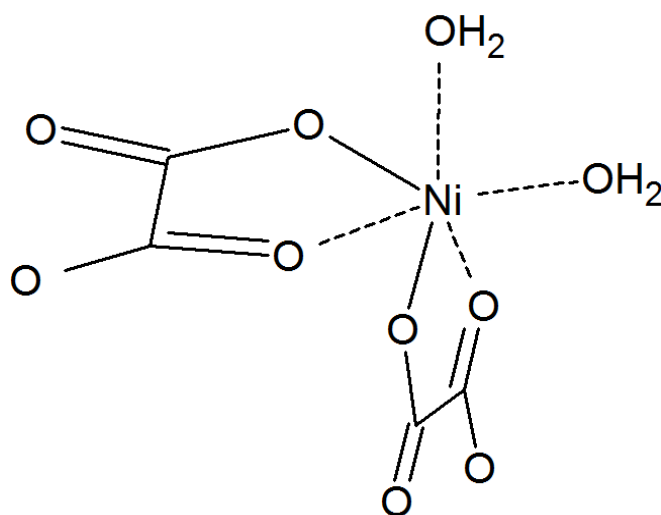


Рис. 1.6 Схема координації атома нікелю в структурі $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

В випадку з $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ можливо отримати дигідрат оксалату нікелю(II) гідротермально-сольвотермальним синтезом,⁴¹ використовуючи хлорид нікелю(II) ($\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), L-серин ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_3$) як джерело карбоксилату,

Na_3PO_4 та ДМФА при температурі 443 К та витримуючи 24 години. Отримані кристали зеленого кольору належать також до моноклінної сингонії, просторова група $C2/c$, але кристалічна структура відмінна і характеризується зигзагоподібними ланцюгами з двома молекулами води, які координовані в *цис*-положенні відносно атома металу, основний ланцюг побудований біс-хелатними лігандами оксалат-іону також у *цис*-положенні відносно нікелю, зигзагоподібні ланцюги спостерігаються вздовж напрямку [101]. В структурі атом нікелю координований шістьма атомами кисню, два з яких належать двом молекулам води та чотири інших належать двом оксалат-іонам (Рис. 1.6).

1.1.4 β -Модифікація дигідратів оксалатів перехідних металів



$\beta\text{-M}\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ кристалізується в ромбічній сингонії, просторова група $Ccst$. Атом металу має координацію аналогічну з α -модифікацією але просторове розташування значно відмінне та сітка водневих зв'язків між ланцюгами інша.

Лю (Liu) та ін.⁴³ розробили механічний метод синтезу β -модифікації на прикладі $\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, який оснований на безпосередньому подрібненні сухої суміші, без старіння, сульфату заліза(II) (FeSO_4) та щавлевої кислоти ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$). В результаті утворюється нанорозмірна фаза $\beta\text{-FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Також Вісгергоф (Wisgerhof) та ін.⁴⁷ показали, що β -модифікацію $\text{CoC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ можливо отримати рекристалізацією $\text{CoC}_2\text{O}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ або при змішуванні розчинів, що містять іони Co^{2+} та $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ при температурі ~ 330 К. Існують експериментальні дані взаємного переходу $\beta \rightarrow \alpha$ з часом, що залежить від умов зберігання; також відомо, що α -модифікація термодинамічно стабільніша, ніж β .^{48,56}

1.1.5 γ -Модифікація дигідратів оксалатів перехідних металів

γ - $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ ($M=Mn^{2+}$)

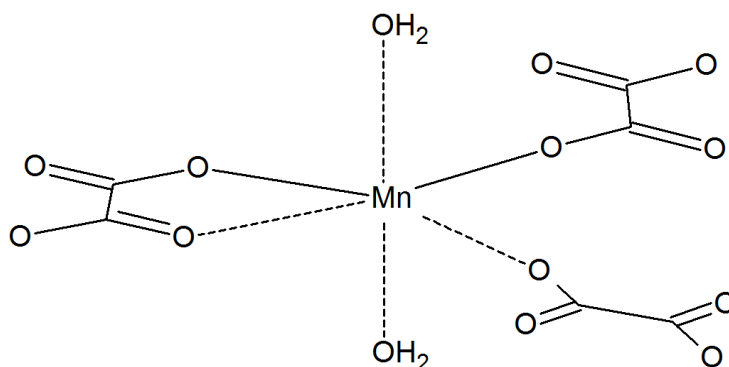


Рис. 1.7 Схема координації атома марганцю в структурі γ -модифікації $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$.

Дослідження також підтвердили існування γ -модифікації $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$,^{49,44} котра кристалізується в ромбічній сингонії, просторова група $P2_12_12_1$. Атом металу в цій модифікації координований трьома оксалат-іонами в екваторіальній площині, один з яких є хелатним, два – містковими з суміжними атомами металу, та двома аксіальними молекулами води у *транс*-положенні відносно атома металу (Рис. 1.7), і таким чином, одновимірні метало-оксалатні ланцюжки у цій структурі відсутні, а структура в цілому є ромбічною, а не моноклінною.

Відрізняється і спосіб отримання γ - $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$. Юзінг (Huizing) та ін.⁴⁹ отримували з водних розчинів нітрату марганцю(II) ($Mn(NO_3)_2$) та оксалату амонію ($(NH_4)_2C_2O_4$), утворений тригідрат оксалату марганцю(II) в маточному розчині витримували при температурі 353 К протягом однієї ночі, утворений рожевий осад відповідає фазі γ - $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$. Летбридж (Lethbridge) та ін.⁴⁴ проводили гідротермальний синтез на основі хлориду марганцю(II) ($MnCl_2 \cdot 2H_2O$) та щавлевої кислоти ($H_2C_2O_4$) при температурі 275 К протягом 69 годин, в результаті було отримано суміш голкоподібних кристалів двох модифікацій α - та γ - $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$, за результатами рентгенівського дослідження, в співвідношенні 1:1.

1.1.6 Інші відомі гідрати $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

$\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$

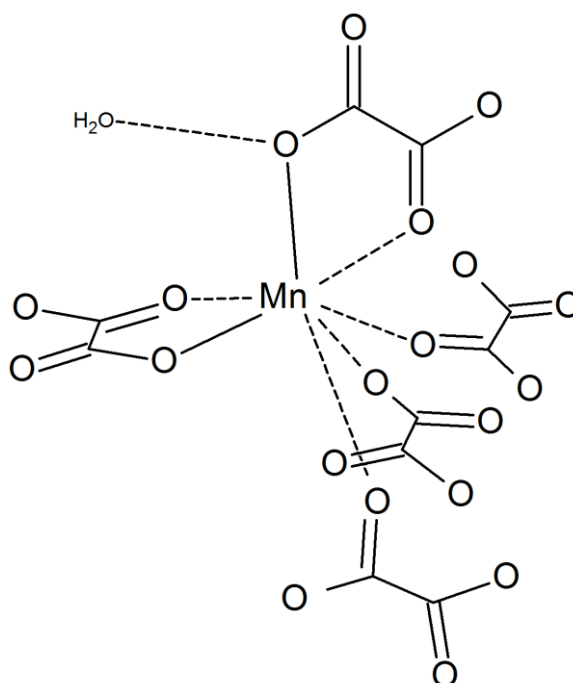


Рис. 1.8 Схема координації атома марганцю в структурі $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$.

Жанг (Zhang) та ін.⁴⁵ отримали $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ гідротермальним синтезом з хлориду марганцю(II) ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) та щавлевої кислоти в середовищі 1,3-бутандіолу ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$). Отримані кристали рожевого відтінку належать до ромбічної сингонії, просторова група $Pbcn$. Атом металу координований п'ятьма оксалат-іонами, бісбідентатна координація двох оксалат-іонів, що в свою чергу утворюють зигзагоподібні ланцюги в площині ac , та три оксалат-іони координовані через один атом кисню, КЧ=7. Структура є тривимірною, атом марганцю координується з суміжним зигзагоподібним ланцюгом через один містковий атом кисню. Молекула води утримується за рахунок водневих зв'язків між шарами зигзагоподібних ланцюгів (Рис. 1.8).

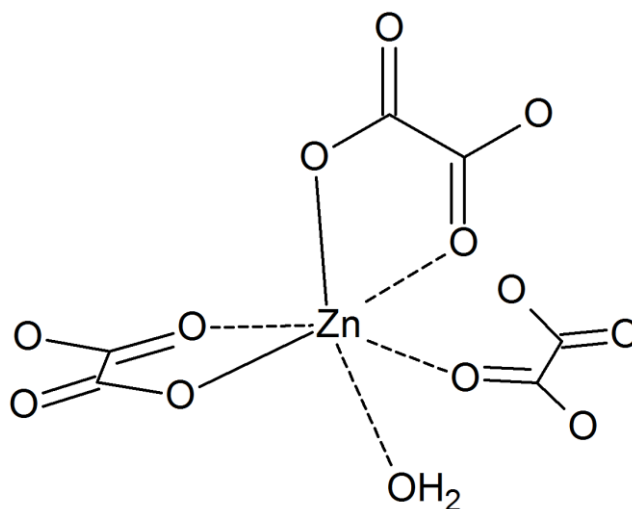
ZnC₂O₄·H₂O

Рис. 1.9 Схема координації атома цинку в структурі ZnC₂O₄·H₂O.

ZnC₂O₄·H₂O отриманий гідротермальним синтезом, при 423 К на протязі 6 днів. В результаті отримані безбарвні кристали призмоподібної форми, що кристалізуються в ромбічній сингонії, просторова група *Pbca*. Атом металу має октаедричну координацію, та пов'язаний з шістьма атомами кисню (КЧ=6), п'ять з яких належать до трьох оксалат-іонів, де два оксалатних аніони розташовані в *цис*-положенні відносно атома цинку і є містковими біс-бідентатними лігандами, та один атом кисню однієї молекули води (Рис. 1.9). В результаті утворюються двовимірні шарувата структура паралельно площині *ab*, шари оксалату цинку пов'язані між собою водневими зв'язками в АВАВ порядку вздовж напрямку [001].⁴⁶

CoC₂O₄·2H₂O

З літературних даних відомо, що CoC₂O₄·2H₂O може також кристалізуватися в моноклінній сингонії, просторова група *P2₁/m*.⁴² Вісгергоф та ін.⁴⁷ отримали дану модифікацію шляхом твердофазного перетворення CoC₂O₄·4H₂O.

1.2 Безводні оксалати

α - MC_2O_4 ($\text{M}=\text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$)

Кондрашов (Kondrashev) та ін.⁵⁷ отримували α - MC_2O_4 термічним розкладанням відповідних гідратів ($\text{M(II)C}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) на повітрі, за виключенням оксалату заліза(II), для якого термічне розкладання було проведене в вакуумі. α -модифікація була визначена для ZnC_2O_4 за результатами розшифровки порошкової дифракційної картини, та охарактеризована як розупорядкована структура, що належить до ромбічної сингонії, просторова група $Pnnt$ (Табл. 1.2). Кристалічну структуру для інших α -модифікацій не було визначено через незначну кількість та дифузність ліній на дифрактограмах.

β - MC_2O_4 ($\text{M}=\text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$)

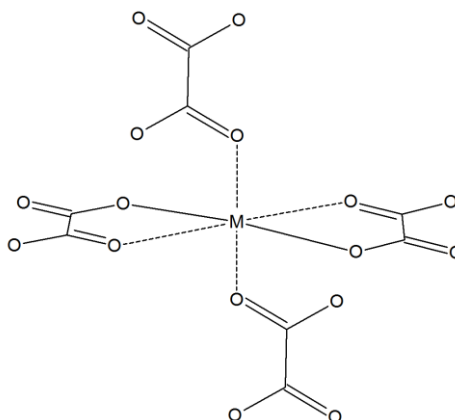


Рис. 1.10 Кристалічна будова структури β - MC_2O_4 .

Автори описали β - MC_2O_4 як упорядковану поліморфну форму безводних оксалатів перехідних металів,⁵⁷ що є ізоструктурними. β - MC_2O_4 утворюється при дегідратації дигідратів відповідних металів в присутності 20 % надлишку щавлевої кислоти, в випадку з β - CdC_2O_4 був проведений гідротермальний синтез з водних розчинів нітрату кадмію(II) ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) та оксалату калію(I) ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$).⁵⁸ Кристалічна структура була вирішена за порошковими рентгенівськими даними для β - ZnC_2O_4 , та монокристалічними для β - CdC_2O_4 (Табл. 1.2). За отриманими даними, β - MC_2O_4 належить до моноклінної сингонії, просторова група $P2_1/n$. Структура є тривимірною, атом металу

координований чотирма оксалат-іонами, два оксалат-іони в екваторіальному положенні є біс-бідентатними лігандами (Рис. 1.10), та утворюють ланцюги вздовж напрямку [001], що з'єднуються з сусідніми ланцюгами координацією ще двох оксалат-іонів через один атом кисню та лежать в (110) та площинах, КЧ=6.

Богданов та ін.⁵⁹ показали, що існує можливість взаємних переходів між α - та β -модифікаціями безводних оксалатів перехідних металів. З β - ZnC_2O_4 , переведеного у відповідний дигідрат додаванням води, при подальшому термічному розкладанні при 473 К утворюється α -модифікація, а з дигідрату, отриманого в той же спосіб з α -модифікації, після додавання надлишку щавлевої кислоти, в аналогічних умовах термолізу, отримана β -модифікація.

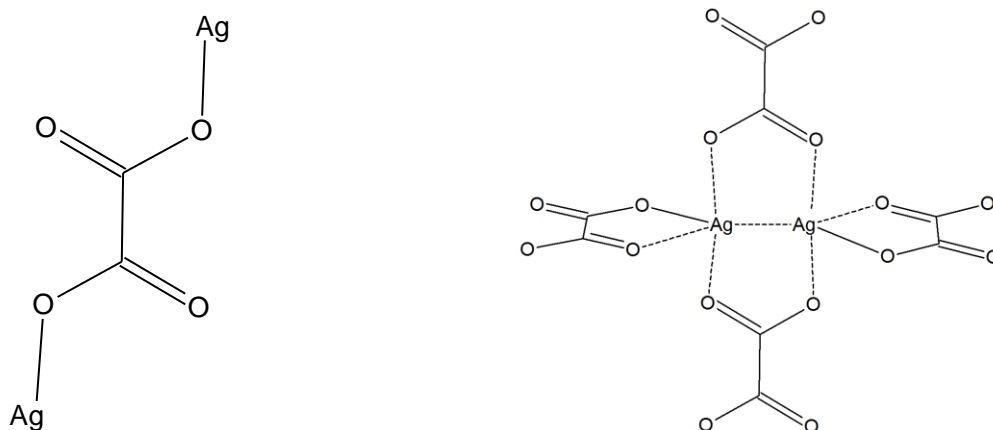
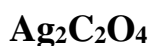


Рис. 1.11 Кристалічна будова структури оксалату срібла(I) ($\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$).

Оксалат срібла(I) кристалізується в моноклінній сингонії, просторова група $P2_1/c$, КЧ=5 (Табл. 1.2). Оксалат-аніони в структурі утворюють каркас з порожнинами вздовж [100],⁶⁰ Ag-катіони локалізовані в порожнинах та формують димери з Ag–Ag зв'язком, близьким до металічного (2,945 Å). Кожен атом металу координований чотирма атомами кисню, що належать до трьох оксалат-аніонів (Рис. 1.11).

Таблиця 1.2

Кристалографічні дані для відомих модифікацій $M(II)C_2O_4$

	Формула	Сингонія/ Пр. гр.	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)	Z	$D_{\text{роз.}}$ (Мг·м ⁻³)
1 ^{60*}	AgC ₂ O ₄	Моноклінна/ $P2_1/c$	3,460(1)	6,197(1)	9,548(2)	103,47(1)	199,1	2	5,066
2 ⁵⁷	α -CuC ₂ O ₄	Ромбічна/ $Pnnt$	5,571	5,403	2,546		76,6	1	3,30
3 ⁵⁷	α -ZnC ₂ O ₄	Ромбічна/ $Pnnt$	5,389(8)	5,276(8)	2,639(5)		75,0(4)	1	3,39
4 ⁴⁹	α -MnC ₂ O ₄	Ромбічна/ $Pmna$	7,146(2)	5,878(2)	9,029(4)		379,3	4	2,504
5 ⁵⁷	β -FeC ₂ O ₄	Моноклінна/ $P2_1/n$	5,760(4)	5,068(4)	5,503(3)	113,45(3)	147,4(3)	2	3,24
6 ⁵⁷	β -CoC ₂ O ₄	Моноклінна/ $P2_1/n$	5,735(1)	5,030(1)	5,398(1)	113,62 1)	142,7(1)	2	3,42
7 ⁵⁷	β -NiC ₂ O ₄	Моноклінна/ $P2_1/n$	5,716(3)	5,001(4)	5,290(3)	113,33 3)	138,9(3)	2	3,52
8 ⁵⁷	β -CuC ₂ O ₄	Моноклінна/ $P2_1/n$	6,158	5,377	5,102	114,5	153,8	2	3,27
9 ^{57*}	β -ZnC ₂ O ₄	Моноклінна/ $P2_1/n$	5,831(2)	5,123(2)	5,331(2)	113,20(2)	146,4(2)	2	3,52
10 ^{58*}	β -CdC ₂ O ₄	Моноклінна/ $P2_1/n$	5,826(1)	5,252(1)	5,832(1)	113,86(2)	163,2(1)	2	4,079

*-Опубліковано атомні координати

1.3 Термічне розкладання оксалатів перехідних металів

Термічне розкладання дигідратів оксалатів цинку(II), кобальту(II), заліза(II), марганцю(II), нікелю(II), міді(II), залежить від середовища та умов проведення експерименту, в яких відбувається нагрівання. Водень сприяє протіканню відновних, а повітря й кисень – окиснювальних процесів. Тому для розуміння механізму термолізу оксалатів найбільш прийнятною є інертна атмосфера або вакуум.^{61–64}

Всі дослідники сходяться на думці, що першою стадією термічного розкладання є дегідратація оксалату, причому обидві молекули води видаляються при нагріванні в одну стадію.⁶⁵ Ця реакція супроводжується ендотермічним ефектом незалежно від середовища (вакуум, інертна атмосфера, водень, повітря), і при ДТА аналізі на диференційній кривій після першого ендотермічного ефекту, спостерігається розмита екзотерміка, обумовлена взаємодією речовини з повітрям, на тлі якої з'являється другий ендотермічний ефект, відповідний термічному розкладанню безводної солі.⁶⁶

Механізм процесу термічного розкладання оксалатів можна умовно розділити на три стадії.^{67–69}

Перша стадія – видалення кристалізаційної води з кристалогідрату оксалату металу:

(1.1)

Друга стадія – термічне розкладання оксалату металу до відповідного оксиду з виділенням монооксиду та діоксиду вуглецю через стадію утворення карбонату металу, якщо його температура розкладання вище температури розкладання оксалату:

(1.2)

а потім:

(1.3)

Якщо температура розкладання карбонату нижче, ніж відповідного оксалату металу, то процес термічного розкладання йде за рівнянням (1.4)

$$, \quad (1.4)$$

Третя стадія – взаємодія продуктів реакції термічного розкладання між собою. Це як не каталітичні, так і каталітичні процеси. Останні можуть протікати тільки в тому випадку, якщо тверді продукти розкладання оксалатів металів проявляють каталітичні властивості по відношенню до газоподібних продуктів реакції.

Незважаючи на розбіжності в утворених кінцевих продуктах, Болдирєв та ін.⁶⁸ вважають, що початковою стадією розкладання всіх оксалатів є розрив зв'язку С–С в аніоні ($C_2O_4^{2-} \leftrightarrow 2CO_2^-$). Утворена проміжна частинка може перетворюватися в карбонат (через утворення карбоніл-карбонату) або в CO_2 шляхом електронного переносу.

У Табл. 1.3 наведені температурні інтервали дегідратації і температури термічного розкладання вивчених оксалатів металів, отримані в атмосфері аргону і повітря.^{16,70–72}

Таблиця 1.3

Температурні інтервали дегідратації і температури термічного розкладання оксалатів Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}

Метал (М)	Оксалат (M(II)C ₂ O ₄)	Температурний інтервал дегідратації, С	T _{розк.} (в аргоні), С	T _{розк.} (на повітрі), С
Mn	MnC ₂ O ₄	115-200	740	735
Zn	ZnC ₂ O ₄	130-200	740	720
Fe	FeC ₂ O ₄	200-230	735	710
Co	CoC ₂ O ₄	210-250	690	680
Ni	NiC ₂ O ₄	270-290	680	670

Термоліз оксалатів заліза(II), кобальту(II), нікелю(II) супроводжується реакцією диспропорціонування вуглецю з утвореного монооксиду вуглецю на металах-каталізаторах Fe, Co, Ni *in statu nascendi*. При цьому крім графіту, утворюються фази аморфного вуглецю в формах 1- та 2-мірних частинок, що представляють собою забарвлені в різні кольори вуса (віскери) – ниткоподібні волокна довжиною до 10–20 мм, суцільні або трубчасті, а також стрічкоподібні вуса.

Основним продуктом термолізу солей є високодисперсні порошки металів, що за дисперсністю та пористістю наближаються до нанокристалічних та нанопористих матеріалів.⁷³

Реакція окиснення на повітрі проходить без утворення монооксиду вуглецю:⁷¹

$$, \quad (1.5)$$

Ag₂C₂O₄

Кінетика розкладу Ag₂C₂O₄ суттєво відрізняється від решти оксалатів, вона чутлива до різноманітних впливів, включаючи спосіб приготування, допування, старіння, подрібнення, попереднє опромінення, навколишню атмосферу і, на початкових стадіях, наявність електричного поля.^{69,74,75} Початкова стадія реакції визначена як перенесення електрону, механізм процесу детально обговорено Болдиревим та Лейг.⁶⁹ Продуктами розкладання є CO₂ та тонкодисперсне металічне срібло,^{76,77} структура якого залежить від термічної обробки солі. В залежності від дисперсності оксалату срібла(I) та швидкості нагріву, реакція може протікати з вибухом або без нього. Присутність надлишкових іонів C₂O₄²⁻ сприяє розкладанню реагенту, тоді як надлишок Ag⁺, O₂ або NO пригнічує реакцію (CO₂ не впливає).

ZnC₂O₄·2H₂O

Для оксалату цинку(II) термічне розкладання досліджений за різних умов та середовища та показали,^{78–80} що розкладання відбувається через

стадію утворення карбонату цинку(II) (ZnCO_3) з виділенням оксиду вуглецю (CO), та наступним розчепленням карбонату до оксиду цинку(II) (ZnO) та діоксиду вуглецю(IV) (CO_2).

$\text{CdC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Термічне розкладання досліджено методом ДТА,^{70,81} вивчений процес термічного розкладання $\text{CdC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в атмосфері газів, що виділяються. На ДТА кривій нагрівання оксалату кадмію(II) спостерігаються три ендотермічних і один екзотермічний ефекти. Перший ефект при 389 К відповідає стадії дегідратації $\text{CdC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ до CdC_2O_4 . Екзоефект при 593 К відповідає перебудові решітки оксалату. При 615 К відбувається розкладання CdC_2O_4 до CdCO_3 з виділенням CO. Але при 663 К починає розкладатися карбонат кадмію(II) до окису. Оксид кадмію(II) в міру свого утворення відновлюється оксидом вуглецю до металічного кадмію.

Фатемі Н.С. та ін.⁸² методами ДТА і ТГА вивчили термічне розкладання порошкоподібного $\text{CdC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в струмі повітря і висушеного N_2 . Автори показали, що кінцевим продуктом термічного розкладання CdC_2O_4 на повітрі є CdO , а в N_2 атмосфері – суміш Cd і CdO . Температури розкладання в N_2 вище, ніж на повітрі.

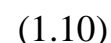
$\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Браун М. та ін.^{71,83} вивчали термічне розкладання $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ методом диференціальної скануючої калориметрії (ДСК). Автори показали, що в середовищі N_2 , термоліз оксалату відбувається в дві стадії: відщеплення води при 380–420 К і розкладання з утворенням MnO при 630–715 К. Розкладання дигідрату оксалату марганцю(II) в середовищі O_2 відбувається аналогічно по першій стадії, але друга стадія, відповідна окисненню MnO , відбувається при 530–605 К. Продуктом окиснення є $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$, хоча не виключено утворення інших оксидів. Вивчення термічного розкладання оксалату марганцю(II) методами ТГА, ДТА і високотемпературної рентгенографії в інтервалі тисків 1–25 атм. (CO_2) показано, що при тиску 5 атм. існує стадія утворення

відповідного карбонату, котрий при подальшому нагріванні перетворюється в оксид.

FeC₂O₄·2H₂O

Термічне розкладання FeC₂O₄·2H₂O був предметом дослідження багатьох вчених. Теплові ефекти і склад кінцевих продуктів розкладання залежать, головним чином, від атмосфери, швидкості нагріву і маси зразка.^{62,84–87} За допомогою ДТА, ТГА, месбауерівської спектроскопії і рентгенофазового аналізу вивчено термічне розкладання FeC₂O₄·2H₂O на повітрі, в атмосфері кисню і в інертній атмосфері (в азоті і аргоні). Розкладання FeC₂O₄·2H₂O відбувається в окиснювальному середовищі однаково (в O₂ атмосфері ефекти на 5–25 °С нижче, ніж на повітрі) за механізмом, що описаний наступними рівняннями:



В інертному середовищі FeC₂O₄·2H₂O розкладається в 2 стадії: дегідратація і розкладання безводного FeC₂O₄ з утворенням FeO (та незначної кількості Fe₃O₄ і Fe). FeO диспропорціонує на Fe₃O₄ і Fe, які й є кінцевими продуктами розкладання FeC₂O₄·2H₂O в інертному середовищі. Фазове перетворення γ-Fe₂O₃→α-Fe₂O₃ здійснюється при 780–790 К з утворенням мікрокристалічної фази α-Fe₂O₃ на поверхні кристалітів FeC₂O₄·2H₂O. Чистий γ-Fe₂O₃ може бути отриманий розкладанням FeC₂O₄·2H₂O в контрольованій окислювальній атмосфері при температурі нижче 770 К. При розкладанні на повітрі температура ефектів знижується на 440 К, вказуючи на прискорення розкладання киснем. При швидкому нагріванні на повітрі отримані продукти

розкладання містять суміш 70 мас.% FeO та Fe₂O₃; продукти розкладання в струмі аргону містять більше 93 мас.% FeO. На підставі експериментальних даних обговорено механізм термічного розкладання FeC₂O₄·2H₂O. Початкова стадія розкладання оксалату заліза(II) – окиснення Fe²⁺ до Fe³⁺ з послідуєчим швидким розривом ослаблених зв'язків Fe–O та C–C, що супроводжується виділенням CO₂.

CoC₂O₄·2H₂O

Автори вивчали термоліз дигідрату оксалату кобальту(II) методами ДТА, ТГА, хімічного аналізу та магнітними вимірюваннями в атмосфері повітря, азоту, аргону та водню.^{88,89} При розкладанні на повітрі температура ефектів знижується на 76 К, порівнюючи з даними в атмосфері азоту, що свідчить про прискорення реакції розкладання киснем. При швидкому нагріванні на повітрі отримані продукти розкладання містять суміш близько 85 мас.% CoO і Co₃O₄. Продукти розкладання в струмі аргону містять металічний Co в межах 85–92 мас.%. Вміст CO в газоподібних продуктах розкладання дорівнює 4,8 об%. Продукти розкладання CoC₂O₄·2H₂O в струмі водню містять CH₄. У вакуумі методами вимірювання магнітної сприйнятливості та ізотермічного гравіметричного аналізу вивчено термічне розкладання порошкоподібного CoC₂O₄·4H₂O.⁹⁰ Кінцевим продуктом термічного розкладання в вакуумі є CoO. Механізм розкладання CoC₂O₄·4H₂O в вакуумі аналогічний для розкладання на повітрі і включає утворення на першій стадії іонів Co³⁺ з октаедричною координацією.

NiC₂O₄·2H₂O

В роботі методами ДТА і ТГА досліджено процес термічного розкладання дигідрату оксалату нікелю(II).⁶⁴ На кривій ТГА даного оксалату спостерігається втрата маси, що відповідає видаленню двох молекул кристалізаційної води (480 К) і розкладання безводного оксалату нікелю(II) (580 К). По кривим ТГА та ДТА NiC₂O₄·2H₂O в атмосфері повітря та в

середовищі азоту показано, що в першому випадку кінцевим продуктом розкладання є NiO, а в другому – металічний Ni.

Бакзі Г. (G.Bakcsy) та ін.⁹¹ вивчали термічне розкладання $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в вакуумі і на повітрі. В вакуумі оксалат нікелю(II) розкладається до металічного Ni, що обумовлено величиною енергії стабілізації кристалічного поля. На другій стадії металічний Ni частково окиснюється до NiO дією O_2 , CO_2 та/або H_2O . На повітрі першою стадією термічного розкладання є окиснення центрального катіона $\text{M}^{(2+)} \rightarrow \text{M}^{(3+)}$. Спостерігається прямолінійна залежність між температурою максимальної швидкості розкладання оксалату та енергією іонізації центрального катіона.

1.4 Гідрати формиатів перехідних металів $\text{M}(\text{CO}_2\text{H})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ ($\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$)

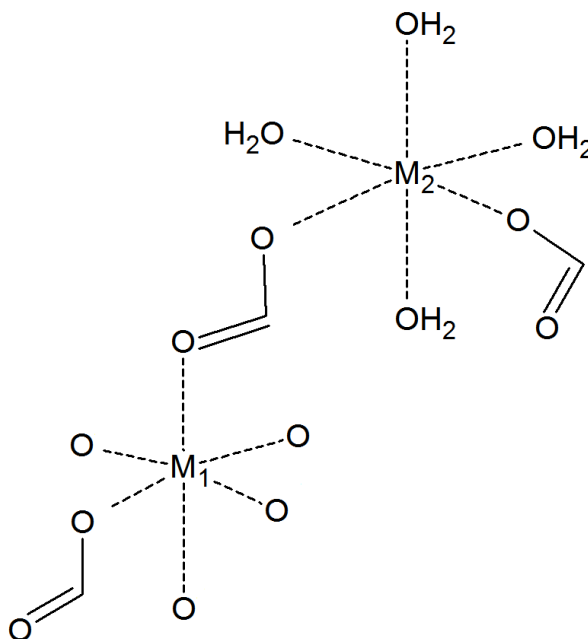


Рис. 1.12 Координація атома металу в кристалі дигідрату формиату $\text{M}(\text{CO}_2\text{H})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$.

Дигідрати формиатів двовалентних металів з загальною формулою $\text{M}(\text{HCO}_2)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ є ізоструктурними сполуками (Табл. 1.4), котрі можливо отримати взаємодією карбонату відповідного металу (MCO_3) з концентрованою мурашиною кислотою (метанова кислота HCOOH), що

кристалізуються в моноклінній сингонії, просторова група $P2_1/c$. Іони металу займають дві нееквівалентні позиції в незалежній частині елементарної комірки. М(1) координований шістьма атомами кисню, що належать до шести форміат-іонів, утворюючи координаційний поліедр – октаедр, КЧ=6. М(2) координований чотирма атомами кисню, що належать до чотирьох молекул води та двома атомами кисню, що належать двом форміат-іонам, також утворюючи октаедричну координацію. Форміат-іон оточений двома атомами металу та є містковим лігандом (Рис. 1.12).

Таблиця 1.4

Кристалографічні дані для відомих модифікацій $M(II)(CO_2H)_2 \cdot nH_2O$

	Формула	Сингонія/ Пр. гр.	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)	Z	$D_{\text{роз.}}$ (Мг·м ⁻³)
1 ^{92*}	$Mn(CO_2H)_2 \cdot (H_2O)_2$	Моноклінна/ $P2_1/c$	8,86(2)	7,29(2)	9,60(2)	97,7(5)	614,47	4	1,96
2 ^{93*}	$Fe(CO_2H)_2 \cdot (H_2O)_2$	Моноклінна/ $P2_1/c$	8,740(3)	7,192(3)	9,428(4)	97,47(2)	587,6	4	2,06
3 ^{94*}	$Co(CO_2H)_2 \cdot (H_2O)_2$	Моноклінна/ $P2_1/c$	8,680(2)	7,160(2)	9,272(2)	97,43(2)	571,4(3)	4	2,14
4 ^{95*}	$Ni(CO_2H)_2 \cdot (H_2O)_2$	Моноклінна/ $P2_1/c$	8,60(1)	7,06(1)	9,21(2)	96,83(17)	555,23	4	2,21
5 ^{96*}	$Zn(CO_2H)_2 \cdot (H_2O)_2$	Моноклінна/ $P2_1/c$	8,703(2)	7,154(2)	9,315(2)	97,63(2)	574,83	4	2,21
6 ^{97*}	$Cd(CO_2H)_2 \cdot (H_2O)_2$	Моноклінна/ $P2_1/c$	8,982(4)	7,391(6)	9,760(3)	97,32(3)	642,65	4	2,46

*- Оpubліковано атомні координати

1.5 Термічне розкладання дигідратів форміатів перехідних металів

Існує досить велика кількість досліджень термічного розкладання форміатів перехідних металів,^{16,98,99} на основі яких можливо виділити такі основні моменти:

- Можливість протікання реакції за трьома схемами



- Склад газоподібних продуктів реакції впливає на хід реакції
- Температура розкладання форміатів сильно залежить від природи металу, зростаючи в порядку $Mn < Fe < Co < Ni < Zn$
- Швидкість розкладання форміатів цих металів зростають в зворотному напрямку $Zn < Ni < Co < Fe < Mn$

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

На основі огляду літератури було виявлено, що, незважаючи на досить розлоге вивчення термічного розкладання та властивостей термічно нестабільних оксалатів та форміатів перехідних металів, дані про структуру цих сполук є досить обмежені, часто в літературі наведено лише параметри комірок, на підставі яких робляться висновки щодо ізоструктурності, розупорядкованості тощо. Можна зробити висновок, що необхідне більш детальне вивчення структури цих сполук та структурних перетворень, що мають місце під час їх термолізу або розкладання. Зв'язок структури вихідних сполук зі структурою продуктів розкладання, що утворюються, майже не висвітлюється в літературних джерелах, і тому виявлення такого зв'язку є важливим з наукової точки зору. Крім того, слід зазначити, що переважна більшість структурних досліджень оксалатів виконана застарілими методами і тому ці структури потребують уточнення та більш детального аналізу, який можна виконати з використанням сучасних методів рентгеноструктурного аналізу, розроблених в останні роки, які дозволяють вивчати не тільки монокристалні, а й порошкові об'єкти. До таких методів, перш за все, слід віднести метод Рітвельда та методи розшифровки структур за порошковими даними.

РОЗДІЛ 2 ОТРИМАННЯ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ГІДРАТІВ ОКСАЛАТІВ Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} ТА ФОРМАТІВ Ag^+ , Ni^{2+}

2.1 Умови синтезу сполук для дослідження

За результатами огляду літератури було обрано сполуки, які необхідно було отримати для комплексного рентгеноструктурного дослідження. Всі необхідні реактиви та умови представлено в Табл. 2.1, також вказана форма речовини, що утворюється під час реакції. Полікристалічні порошкові зразки були використані для порошкової рентгенівської дифрактометрії, кристали – для монокристалічних досліджень кристалічної структури.

Таблиця 2.1

Коротка інформація отримання сполук для дослідження

н/п	Сполука	Реактиви	Концентрація, моль/л	Умови синтезу	Форма
(1)	$Ag(HCO_2)$	$AgNO_3$ (чда) NH_4HCO_3 (чда) $HCOOH$ (чда)	1 0,95 конц.	320 К	кристал
(2)	$Ni(HCO_2)_2 \cdot 2H_2O$	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (ч) $NaHCO_3$ (чда) $HCOOH$ (чда)	0,75 1,5 конц.	298 К	порошок
(3)	$MnC_2O_4 \cdot 3H_2O$	$Mn(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$ (чда) $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (чда)	0,8 1,85	дифузія, 298 К	кристал
(4)	$MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$	$Mn(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$ (чда) $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (чда)	0,81 0,9	333 К	порошок
(5)	$CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (осч) $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (чда)	0,8 1,85	333 К	порошок
(6)	$NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (ч) $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (чда)	0,8 1,85	333 К	порошок
(7)	$CdC_2O_4 \cdot 3H_2O$	$CdSO_4 \cdot \frac{8}{3}H_2O$ (чда) $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (чда)	0,8 1,85	333 К	порошок
(8)	γ - MnC_2O_4	$MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$		483 К, 20 хв	порошок
(9)	γ - CdC_2O_4	$CdC_2O_4 \cdot 3H_2O$		453 К, 20 хв	порошок

Продовження таблиці 2.1

(10)	$\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4$	$\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		453 К	порошок
(11)	$\beta\text{-NiC}_2\text{O}_4$	$\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		523 К	порошок
(12)	$\beta\text{-CdC}_2\text{O}_4$	$\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$ (чда) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (чда)	0,8 1,95	423К, 10 год., гідротер- мальний синтез	порошок

(1) Для отримання кристалів $\text{Ag}(\text{HCO}_2)$, придатних для монокристалного дослідження, використана методика описана авторами.¹⁰⁴ Осад карбонату срібла(I) Ag_2CO_3 отриманий змішуванням AgNO_3 та NH_4HCO_3 розчинів при температурі 320 К. Отриманий осад жовтого кольору було промито дистильованою водою, відфільтровано та висушено на повітрі. Ag_2CO_3 при взаємодії з концентрованою мурашиною кислотою (надлишок 5 % від необхідної кількості за стехіометрією реакції) після повного виділення CO_2 утворюються прозорі безбарвні кристали, котрі досить швидко змінюють свій колір спочатку на жовтий, а з часом темніють до чорного.

(2) Отримували за аналогічною схемою з (1), обробкою карбонату відповідного металу концентрованою мурашиною кислотою (надлишок 5 % від необхідної кількості за стехіометрією реакції).

(3) Отримували шляхом повільної зустрічної дифузії водних розчинів ацетату марганцю(II) ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) та щавлевої кислоти ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) при кімнатній температурі протягом 7 діб.

(4)–(7) Отримані шляхом взаємодії розчинної солі відповідного металу з водним розчином щавлевої кислоти в відповідному співвідношенні, при нагріванні розчинів до 330 К. Отриманий осад промито дистильованою водою, відфільтровано та висушено на повітрі.

(8),(9) γ -модифікація безводного оксалату марганцю(II) та кадмію(II) отримана шляхом нагрівання відповідного дигідрату оксалату металу до температури визначеної з дериваторами.

(10),(11) β -модифікація безводного оксалату нікелю(II) та кобальту(II) знайдена при аналізі рентгенограм після високотемпературної рентгенографії.

(12) За методикою,⁵⁸ гідротермальним методом отримана β -модифікація безводного оксалату кадмію(II).

2.2 Методи дослідження

Монокристалні рентгеноструктурні дані отримані за допомогою автоматичного рентгенівського дифрактометра «Xcalibur-3» (Oxford Diffraction Ltd.) (MoK α випромінювання, $\lambda=0,71073$ Å, графітовий монохроматор, ω -сканування, Sapphire-3 CCD детектор). Кристалічна структура сполук визначена та розрахована комплексом програм SHELX-97 з використанням прямого методу.¹⁰⁵ Уточнення структур проводилося по F2 повноматричним методом найменших квадратів в анізотропному наближенні для неводородних атомів. Все неводородні атоми було уточнено анізотропно, а атоми водню уточнено за моделлю «вершника» з $U_{\text{ізо}} = nU_{\text{екв}}$ неводневого атома, зв'язаного з даним водневим ($n=1.5$ для метильних та гідроксильних груп і $n=1.2$ для інших атомів Гідрогену). Для аналізу структур та виготовлення ілюстрацій використано програми WinGX,¹⁰⁶ PLATON,¹⁰⁷ Mercury,¹⁰⁸ Vesta.¹⁰⁹

Порошковий рентгеноструктурний аналіз проведено на дифрактометрі Siemens D-500 (CuK α випромінювання, $\lambda=1,54184$ Å, графітовий монохроматор на вторинному промені, геометрія Бреґґа-Брентано). Порошкові високотемпературні рентгенівські дослідження проведено в Інституті фізичної хімії (ПАН, Варшава), з використанням дифрактометрів Siemens D-5000 (CuK α випромінювання, геометрія Бреґґа-Брентано, Ni фільтр, високотемпературна приставка оригінальної конструкції, INEL детектор) та PANalytical Empyrean (вертикальний гоніометр θ - θ геометрія, (високотемпературна камера ТТК-450 (Anton Paar Co.), Ni фільтр, CuK α випромінювання). Індексуння отриманих дифракційних картин виконано,

використовуючи програми PowderX,¹¹⁰ TREOR90,¹¹¹ ITO,¹¹² DICVOL06.² Програма Fox використана для вирішення структури за порошковими даними.¹⁰³ Уточнення знайдених структур по порошковим дифрактограмам виконано за методом Рітвельда за програмою FullProf&WinPLOTR.^{113,114} В якості зовнішнього стандарту використано корундову пластину Al₂O₃ (NIST SRM1976) для визначення інструментальної профільної функції.

Термогравіметричні дослідження виконано на дериватографі MOM Q1500 (Paulik&Paulik Co., Угорщина), швидкість нагрівання 5 °/хв, зразок масою 0,5 г). РЕМ фото отримані за допомогою JEOL JSM-6390LV X-max растрового електронного мікроскопу (Японія).

2.2.1 Методи індексування рентгенограм

Індексування порошкових дифракційних картин *ab initio* відіграє важливу роль для порошкової рентгенівської дифракції. Основна ідея заключається в знаходженні параметрів кристалічної ґратки з даних міжплощинних відстаней (*d*) для окремої дифрактограми. Успіх геометричної тривимірної перебудови кристалічної ґратки за результатами індексування залежить від якості рентгенограми та точності визначення міжплощинних відстаней. Ідея заснована на використанні квадратичних форм, через квадрати векторів зворотної кристалічної ґратки $\mathbf{d}^*(=h\mathbf{a}^*+k\mathbf{b}^*+l\mathbf{c}^*)$:

$$Q_i = h_i^2 Q_A + k_i^2 Q_B + l_i^2 Q_C + h_i k_i Q_D + k_i l_i Q_E + l_i h_i Q_F \quad (2.1)$$

$$\text{де } Q_i = 1/d_i^2, \quad Q_A = \mathbf{a}^{*2}, \quad Q_B = \mathbf{b}^{*2}, \quad Q_C = \mathbf{c}^{*2}, \quad Q_D = 2\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b}^*,$$

$$Q_E = 2\mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c}^* \quad \text{та} \quad Q_F = 2\mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a}^*$$

d_i – міжплощинна відстань;

$h_i k_i l_i$ – індекси Міллера для *i*-го відбиття;

$\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ – невідомі вектори зворотної кристалічної ґратки.

1) Програма DICVOL06 працює на алгоритмі дихотомії. Алгоритм ґрунтується на вичерпному пошуку рішень, що працюють в просторі

параметрів через сингонії в порядку спадання симетрії. Програма дає можливість вибору вхідних параметрів, обмеження на параметри та об'єм кристалічної ґратки, вибір сингонії, вибір абсолютної похибки на положеннях піків, толерантність для (неіндексованих) хибних ліній дифракції, показник «нульової точки» порошкових даних разом з параметрами кристалічної ґратки, апріорна перевірка вхідних даних для оцінки значущої «нульової точки».

Рішення рівняння (2.1) можна отримати за допомогою послідовної процедури дихотомії. У цьому підході праву частину рівняння (2.1) розглядають як параметричну функцію $f(\mathbf{m}, \mathbf{x})$, де \mathbf{x} – вектор, утворений константами n кристалічної ґратки (три лінійних і три кутові параметри в загальному випадку триклінної сингонії) і \mathbf{m} – вектор з трьома компонентами (h, k, l) . Розглянемо n -мірну область D , визначену таким чином:

$$\exists y_i \in \{y_1, y_2, \dots, y_N\} / \forall \mathbf{m}^k \in M, y_i \notin [f_{\min}^k, f_{\max}^k] \quad (2.2)$$

Якщо для всіх векторів \mathbf{m} , в конкретному наборі M , f неперервна в D , то наступне рішення буде незалежне від будь-якого вектору \mathbf{m}^0 в наборі M :

$$\mathbf{x} \in D \rightarrow f(\mathbf{m}^0, \mathbf{x}) \in [f_{\min}^0, f_{\max}^0] \quad (2.3)$$

де f_{\min}^0 та f_{\max}^0 мінімальні і максимальні межі f в області D .

Рівняння (2.3) дозволяє знайти невідомі \mathbf{x} та \mathbf{m}^j з дискретного набору значень y_1, y_2, \dots, y_N , що відповідають значенням $f(\mathbf{m}^1, \mathbf{x}), f(\mathbf{m}^2, \mathbf{x}), \dots, f(\mathbf{m}^N, \mathbf{x})$. Для задачі індексування порошкової дифракційної картини, множина M є досить малою для сканування протягом розумного обчислювального часу. Якщо для конкретної початкової області D

$$\exists y_i \in \{y_1, y_2, \dots, y_N\} / \forall \mathbf{m}^k \in M, y_i \notin [f_{\min}^k, f_{\max}^k] \quad (2.4)$$

жодного рішення \mathbf{x} не знайдено пошук в вибраній ділянці зупиняється і генерується новий домен, отриманий за допомогою прирощення. Або навпаки, якщо рішення може існувати в ділянці D , область додатково

досліджується шляхом поділу кожної доменної сторони $[x^1_i, x^2_i]$, так що n -мірний домен D ділиться на 2^n піддоменів. Таким чином, кожний суб-домен аналізується, як сказано вище, і будь-який суб-домен, який не може містити рішення, усувається. Цей процес дихотомії повторюється шість разів. Результати видаються для лінійних та кутових параметрів кристалічної ґратки, відповідно, і індекси hkl зберігаються для подальшого уточнення параметрів за методом найменших квадратів.

У цьому алгоритмі абсолютна похибка вимірюваних даних (тобто кути дифракції 2θ) розглядається без будь-якої повторної оцінки під час розрахунків. Крім того, пошук рішень здійснюється систематично в межах сингонії з обмеженнями вхідних параметрів. Ці два моменти означають, що рішення шукаються вичерпно в просторі n -мірних параметрів. Також можна зазначити, що, якщо не знайдено рішення в межах обмежень вхідних параметрів і обраної сингонії, інформація може бути використана для розширення меж вхідних параметрів без повторного дослідження вже відсканованого об'єму.

Необхідно відзначити, що стратегія дихотомії полягає в пошуку рішення(ів) з найменшим(и) об'ємом(ами) кристалічної ґратки згідно.

Алгоритм послідовної дихотомії застосовується послідовно до кожної кристалічної системи, починаючи з кубічної сингонії.

2) Програма TREOR шукає рішення в просторі індексів, змінюючи індекси Міллера, і вона була класифікована як напіввичерпна. Програма написана як сукупність процедур для окремої обробки кубічної, тетрагональної, гексагональної, ромбічної та моноклінної сингонії.

Хоча загальні принципи індексування за методом «проб і помилок», є відносно простими і прямими, успіх методу є функцією якості даних і кристалографічних рішень, введених у програму. Тому важливою частиною програми TREOR є стандартний набір значень параметрів. Вони називаються «нормальними значеннями» і являють собою накопичений досвід з декількох

сотень проблем індексації. Кожен параметр позначений ключовим словом, і їх можна легко змінити користувачем. Для того, щоб програма була орієнтована на користувача, ключові слова можна використовувати вільно та використовувати довільну кількість ключових слів. Також потрібен набір базових ліній. Набір базових ліній повинен бути функцією всіх параметрів кристалічної ґратки і не повинен містити домішкові лінії. Тому завжди використовуються кілька наборів. Зазвичай на першому етапі розрахунків використовуються лише перші 20 ліній. Максимальне значення об'єму та параметри кристалічної ґратки задаються також користувачем.

Для даної програми рішення рівняння (2.1) ґрунтується на наступних пунктах. Кожен пробний набір x_i виводиться з системи лінійних рівнянь:

$$\mathbf{MX} = \mathbf{L} \quad (2.5)$$

де \mathbf{M} – квадратна матриця, що містить індекси Міллера,

\mathbf{X} – невідомий набір параметрів x_i ,

\mathbf{L} – набір спостережених значень Q для використаних базових ліній.

Розміри матриці \mathbf{M} та векторів \mathbf{X} і \mathbf{L} залежать від симетрії. Для моноклінних і вищих сингонії параметри x_i знаходяться за правилом Крамера. Щоб мінімізувати час обчислення, субматриці зберігаються і використовуються до тих пір, поки елементи в них не змінюються. Процедура повторюють для кожного нового базового набору. Для триклінної сингонії обчислюється обернена матриця \mathbf{M}^{-1} .

$$\mathbf{X} = \mathbf{M}^{-1}\mathbf{L} \quad (2.6)$$

Таким чином, нові вектори параметрів \mathbf{X} можуть бути отримані шляхом зміни елементів \mathbf{L} (тобто з використанням нових наборів базисних ліній) і множення \mathbf{L} -вектора на обернену матрицю \mathbf{M}^{-1} . Ця процедура використовується з кількістю базисних ліній, достатніх для триклінової сингонії.

3) Згідно алгоритму програми ІТО спочатку потрібно знайти зони (мережа площин з серією відбивань в одному напрямку у зворотній ґратці,

включаючи початок координат); будь-які дві дійсні зони матимуть лінію перетину. Якщо знайдений кут між двома такими зонами, то зворотну ґратку визначено. Іноді ця решітка може бути приведена з урахуванням симетрії у зворотній решітці. Програма ґрунтується на основних наступних положеннях:

- Знайти зони та привести їх.
- Перевірити, чи повинні будь-які або обидва базові вектори бути зменшені вдвічі. Уточнити параметри по МНК. Розрахувати ймовірність того, що зона буде знайдена чистою випадковістю (показник якості).
- Знайти пари зон із загальним рядом і визначити кут між цими зонами.
- Привести знайдені параметри кристалічної ґратки і при необхідності трансформувати їх так, щоб ґратка описувалася стандартним способом.
- Спробувати індексувати перші 20 ліній дифрактограми і повторити це після уточнення параметрів по МНК. Необхідно звернути увагу на кількість дійсно індексованих ліній і розрахувати показник якості.

2.2.2 Метод Рітвельда та його застосування для вивчення мікроструктурних особливостей структури

Метод Рітвельда найефективніший спосіб аналізу даних порошкової дифракції, коли структура сполуки є приблизно відомою.¹⁰⁰ Розрахунки за методом Рітвельда мають величезну точність як за параметрами кристалічної ґратки, так і за положенням атомів у цій ґратці. Дана методика дозволяє уточнювати всі фактори, що впливають на порошкову дифрактограму. Таким чином, даний метод дає можливість уточнити параметри кристалічної ґратки, положення нуля; параметри, що визначають інтенсивність ліній, таких як положення атомів, переважної орієнтації; параметри профілю для використаної функції (параметри форми та ширини профілю ліній),

асиметрія; і також урахування та уточнення лінії фону. Уточнення всіх цих параметрів необхідне для отримання найкращого співвідношення між розрахунковою та експериментальною діаграмами за методом найменших квадратів. Інтенсивність в будь-якій точці, розрахована за методом Рітвельда, підганяється під спостережену інтенсивність уточненням усіх параметрів, що роблять до неї внесок.^{101,102}

Метод Рітвельда використовується для моделювання експериментальної дифракційної картини при дослідженні будови хімічних об'єктів, як індивідуальних, так і багатокомпонентних систем. Для розрахунків за методом Рітвельда використовуються так звані повнопрофільні дифрактограми, зняті в якомога більшому інтервалі кутів відбиття з постійним кроком сканування (найчастіше 0.02°) і часом накопичення, достатнім для отримання на картині деталей на лінії фону. Однією з найрозповсюдженіших програм, що використовуються в даний час для розрахунків за методом Рітвельда, є програма FullProf, тому в наведеному нижче описі використовуються математичні основи методу Рітвельда, імплементовані в програмі FullProf. Порошкова дифракційна картина в чисельній формі може залежати від дискретного набору кутів відбиття (дифракція рентгенівських променів або теплових нейтронів) або від часу прольоту чи енергії нейтронів, і ця змінна в подальшому позначається як T . Тоді експериментальна дифрактограма звичайно є масивом $\{T_i, y_i\}_{i=1, \dots, n}$ або $\{T_i, y_i, \sigma_i\}_{i=1, \dots, n}$, де σ_i є стандартне відхилення інтенсивності профілю y_i необхідне введення вагової схеми в методі найменших квадратів (МНК). Профіль моделюється, використовуючи обчислені інтенсивності $y_{c,i}$ на i -му кроці сумовуванням внесків від найближчих брегговських рефлексів з додаванням фону.

$$y_{c,i} = \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_h I_{\phi,h} \Omega(T_i - T_{\phi,h}) + b_i \quad (2.7)$$

Вектор $\mathbf{h}(=\mathbf{H}$, або $\mathbf{H}+\mathbf{k}$) позначає бреггівські відбиття, індекс ϕ позначає фазу і змінюється від 1 до числа фаз, що враховуються в моделі. В програмі FullProf термін «фаза» є синонімом ідентичної процедури для обчислення інтегральних інтенсивностей $I_{\phi,h}$. Загальна вираз для інтегральної інтенсивності є:

$$I_{\phi,h} = \left\{ LAPCF^2 \right\}_{\phi,h} \quad (2.8)$$

для спрощення далі індекс ϕ не враховується. Крім того, в деяких випадках повні масиви $\{y_i\}$ та $\{y_{ci}\}$ будуть позначатися як y_{obs} і y_{calc} , відповідно. Значення членів в рівняннях 2.7 і 2.8 наступне:

S_ϕ - шкальний коефіцієнт для фази ϕ ;

L_h - добуток факторів Лорентца, поляризації і повторюваності;

F_h - структурний фактор;

A_h - фактор поглинання;

P_h - функція, що описує переважну орієнтацію частинок порошку;

Ω - функція профілю, яка моделює як інструментальний профіль, так і профіль зразка;

C_h - включає спеціальні поправки (нелінійність, поправки на поглинання в спеціальних випадках, екстинкцію і т.д.);

b_i - інтенсивність фону.

Оскільки до формули (2.8) входить структурний фактор, котрий залежить від розташування атомів в елементарній комірці та міллерівських індексів площин, то структура (параметри ґратки, просторова група симетрії та координати атомів) має бути задана як вихідна модель для розрахунків. Метод Рітвельда полягає в уточненні кристалічної (та/або магнітної) структури мінімізацією зважених квадратів різниць спостережених $\{y_i\}_{i=1,\dots,n}$ та

обчислених дифракційних картин в залежності від параметричного вектора $\mathbf{a} = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_p)$. Функція, що мінімізується в методі Рітвельда:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n w_i \{y_i - y_{c,i}(\mathbf{a})\}^2 \quad (2.9)$$

з $w_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$, де σ_i^2 - дисперсія «спостережень» y_i .

У більш складних випадках можна розглядати різні дифракційні картини з деякими хімічними обмеженнями. Для цих випадків загальний вираз функції, що мінімізується набуває вигляду:

$$\chi_T^2 = \sum_{P=1}^N \omega_P \chi_P^2 + \chi_G^2 = \sum_{P=1}^N \omega_P \left[\sum_{i=1}^n w_i \{y_i - y_{c,i}(\mathbf{a})\}^2 \right]_P + c \sum_{j=1}^m \frac{1}{\sigma_{gj}^2} \{g_j - g_{cj}(\mathbf{a})\}^2 \quad (2.10)$$

де χ_P^2 і χ_G^2 хі-квадрат для картини P і для м'яких обмежень.

Вагові множники задаються нормованими з $\sum_{P=1}^N \omega_P = 1$ для N картин.

g_j - значення обмежень (відстані, кути, валентність, магнітний момент і т.д.) зі стандартним відхиленням σ_{gj} . Чим менше величини σ_{gj} , тим більша величина обмежень. Обчислене значення обмеження $g_{cj}(\mathbf{a})$ трактується як функція підмножини компонент параметрів вектора \mathbf{a} . Константа нормалізації c взята як поточне значення, що глобально мінімізується χ^2 для всіх дифракційних картин.

Розкладання в ряд Тейлора $y_{cj}(\alpha)$ в рамках початкового наближення α_0 дозволяє використовувати ітеративний процес. Поправки, що додаються до параметрів на кожному циклі для покращення χ^2 , отримуються вирішенням системи лінійних рівнянь (нормальних рівнянь)

$$\mathbf{A} \delta_{\alpha_0} = \mathbf{b} \quad (2.11)$$

де компоненти матриці \mathbf{A} за розміром $p \times p$ та вектор \mathbf{b} в алгоритмі Гаусса-Ньютона, що використовуються в програмі FullProf, задаються рівняннями:

$$A_{kl} = \sum_i w_i \frac{\partial y_{c,i}(\alpha_0)}{\partial \alpha_k} \frac{\partial y_{c,i}(\alpha_0)}{\partial \alpha_l} \quad (2.12)$$

$$b_k = \sum_i w_i (y_i - y_{c,i}) \frac{\partial y_{c,i}(\alpha_0)}{\partial \alpha_k}$$

Поправки до параметрів δ_{α_0} , що отримані вирішенням системи нормальних рівнянь, додаються до початкових параметрів, даючи приріст для нового набору $\alpha_1 = \alpha_0 + \delta_{\alpha_0}$. Нові параметри розглядаються як початкові на наступному циклі, і процес повторюється до тих пір, доки не будуть досягнуті критерії достовірності. Поправки, що додаються до початкових параметрів, можуть дробитися в залежності від фізичного значення цих параметрів. Також це дроблення, може бути груповим для цілого клау параметрів. Стандартне відхилення параметрів, що уточнюються розраховуються за формулою:

$$\sigma(\alpha_k) = |\alpha_k| \sqrt{(A^{-1})_{kk} \chi_v^2} \quad (2.13)$$

де наведене значення χ^2 визначається як:

$$\chi_v^2 = \frac{\chi^2}{n - p} \quad (2.14)$$

Показники достовірності

В даний час відповідність між спостереженим і обчисленим профілями визначається набором традиційних показників:

Профільний фактор:

$$R_p = 100 \frac{\sum_{i=1,n} |y_i - y_{c,i}|}{\sum_{i=1,n} y_i} \quad (2.15)$$

Зважений профільний фактор:

$$R_{wp} = 100 \left[\frac{\sum_{i=1,n} w_i |y_i - y_{c,i}|^2}{\sum_{i=1,n} w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (2.16)$$

Очікуваний зважений профільний фактор:

$$R_{\text{exp}} = 100 \left[\frac{n-p}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (2.17)$$

Якість підгонки вагової схеми:

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{\text{exp}}} \quad (2.18)$$

Приведене значення χ^2 :

$$\chi_v^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{\text{exp}}} \right]^2 = S^2 \quad (2.19)$$

Бреггівський R-фактор:

$$R_B = 100 \frac{\sum_h |I_{\text{obs},h}' - I_{\text{calc},h}|}{\sum_h I_{\text{obs},h}'} \quad (2.20)$$

Кристаліграфічний R_F фактор:

$$R_F = 100 \frac{\sum_h |F_{\text{obs},h}' - F_{\text{calc},h}|}{\sum_h F_{\text{obs},h}'} \quad (2.21)$$

де $n-p$ - число ступенів свободи (n – число експериментальних точок, p – число параметрів, що уточнюються)

Спостережена інтегральна інтенсивність обчислюється за формулою Рітвельда:

$$I_{\text{obs},h}' = I_{\text{calc},h} \sum_i \left\{ \frac{\Omega(T_i - T_h)(y_i - b_i)}{(y_{c,i} - b_i)} \right\} \quad (2.22)$$

Ця формула еквівалентна пропорційному розділенню інтегральної інтенсивності на внески до відбивань, що перекриваються відповідно до використаної моделі.

Спостережені структурні фактори в рівнянні (2.15) отримуються з рівняння (2.16) шляхом внесення поправок до інтенсивності на повторюваність і L_h - фактор за формулою :

$$F_{\text{obs},h}' = \sqrt{\frac{I_{\text{obs},h}'}{L_h}} \quad (2.23)$$

Дисперсність визначається як:

$$D = 2 \sum_i \{ y_i \ln(y_i / y_{c,i}) - (y_i - y_{c,i}) \} \quad (2.24)$$

З дисперсності можна отримати два інших критерії достовірності, які корисні в якості критеріїв при відборі правильної моделі (деякий аналог критерію Гамільтона). Ці критерії беруть до уваги, для визначення якості підгонки моделі, так і число параметрів, використовуваних для цієї підгонки. Вони мають вигляд:

$$Q = D + a \cdot p \quad (2.25)$$

де p – число параметрів, що уточнюється;

a – представляє «вартість» підгонки.

Інформаційний критерій Акаїке використовує $a=2$, тоді як критерій Шварца дорівнює $a = \ln(p)$.

Функції, що описують профіль піка

В методі Рітвельда використовуються наступні функції для описання профілей піків

$$\text{GAUSSIAN} : \Omega_0(x) = G(x) = a_G \exp(-b_G x^2) \quad (2.26)$$

$$\text{де } a_G = \frac{2}{H} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \quad b_G = \frac{4 \ln 2}{H^2}$$

$$\text{Інтегральна ширина для функції Гаусса: } \beta_G = \frac{1}{a_G} = \frac{H}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \quad (2.27)$$

$$\text{LORENTZIAN} : \Omega_1(x) = L(x) = \frac{a_{ML}}{1 + b_L x^2} \quad (2.28)$$

$$\text{де } a_L = \frac{2}{\pi H} \quad , \quad b_L = \frac{4}{H^2} \quad .$$

$$\text{Інтегральна ширина для функції Лоренца: } \beta_L = \frac{1}{a_L} \frac{\pi H}{2} \quad (2.29)$$

Як правило, ці функції для аналізу порошкової дифракції рентгенівських променів застосовуються не в чистому вигляді, а як згортка, в котрій η означає частку лоренціану в сумарній інтенсивності:

$$\text{PSEUDO-VOIGT: } \Omega_5(x) = pV(x) = \eta L'(x) + (1 - \eta) G'(x) \quad (2.30)$$

$$0 \leq \eta \leq 1$$

$pV(x)$ – лінійна комбінація лоренціана (L) і гауссіана (G) з однаковою інтегральною шириною на половині висоти (FWHM):

$$\beta_{pv} = \frac{\int \Omega(x) dx}{\Omega(0)} = \frac{\int I_i pV(x) dx}{I_i pV(0)} = \frac{1}{pV(0)} \quad (2.31)$$

$$\beta_{pv} = \frac{\pi H/2}{\eta + (1-\eta)\sqrt{\pi} \ln 2}$$

Функція «псевдо-Фойгт» є апроксимацією функції Фойгта:

$$VOIGT : V(x) = L(x) \otimes G(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} L(x-u)G(u)du \quad (2.32)$$

де $L(x)$ і $G(x)$ мають різні FWHM (далі H_L і H_G , відповідно). Які для гауссіана і лоренціана визначаються як: $(H, \eta) = F(H_G, H_L)$

$$H = (H_G^5 + 2.69269 H_G^4 H_L + 2.42843 H_G^3 H_L^2 + 4.47163 H_G^2 H_L^3 + 0.07842 H_G H_L^4 + H_L^5) \quad (2.33)$$

$$\eta = 1.36603 \frac{H_L}{H} - 0.47719 \left(\frac{H_L}{H} \right)^2 + 0.11116 \left(\frac{H_L}{H} \right)^3 \quad (2.34)$$

$$(H_G, H_L) = F^{-1}(H, \eta)$$

$$\frac{H_L}{H} = 0.72928\eta + 0.19289\eta^2 + 0.07783\eta^3 \quad (2.35)$$

$$\frac{H_G}{H} = (1 - 0.744117\eta - 0.24781\eta^2 - 0.00810\eta^3)^{1/2} \quad (2.36)$$

У термах вимірюваних величин гауссова компонента профільної функції

визначається як: $H_G^2 = (U + D_{ST}^2) \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{I_G}{\cos^2 \theta} \quad (2.37),$

а лоренцева має вигляд: $H_L = X \tan \theta + \frac{[Y + F(S_Z)]}{\cos \theta} \quad (2.38)$

Величини U, V, W, X, Y характеризують т.зв. інструментальний профіль, притаманний зразку з ідеальною структурою, в котрому нема ніяких порушень. Якщо в структурі порушення є, то вони, як правило, обумовлені або зменшенням розміру областей когерентного розсіювання (ОКР), або наявністю мікрое деформацій (мікронапруг). В обох випадках на рентгенограмі порошкового зразка має спостерігатися т.зв. уширення ліній, яке в

кінематичній теорії розсіювання рентгенівських променів описується

класичною формулою Шерера:

$$\varepsilon_{\omega} = \frac{K_{\omega} \lambda}{\omega \cos \theta} \quad (2.39)$$

де ε_{ω} означає уширення, ω – інструментальну ширину лінії, λ – довжина хвилі променів, K – довільна константа від 1 до 10.

При цьому вважається, що уширення зумовлено лише зменшенням розміру ОКР, тобто розміру кристалітів. Значною перевагою використання профільних функцій у методі Рітвельда є можливість кількісного розрахунку уширення ліній з розділенням внеску розміру кристалітів та деформацій в спостережене уширення. Так, наведені в рівняннях (2.37) та (2.38) величини D_{ST}^2 та $F(S_Z)$ матимуть ненульові значення, якщо в структурі є мікродеформації, а I_G – якщо розмір кристалітів зменшується порівняно з тим, що спостерігається в ідеальному кристалі.

Крім того, часто спостерігається анізотропне уширення ліній, коли уширення залежить не тільки від кутів розсіювання, а ще й від індексів кристалографічних площин (або ж векторів зворотної ґратки). Така ситуація, наприклад, спостерігається, коли більшість нанокристалічних частинок у порошковому зразку є анізотропними, тобто пластинчастими або голкоподібними. Метод Рітвельда, на відміну від рівняння Шерера, дозволяє аналізувати такі ситуації і виявляти індекси площин для пластинчастих кристалітів або кристалографічні напрямки для голчастих. Таким чином, метод Рітвельда, який спочатку виник як метод кількісного фазового аналізу, на теперішньому етапі розробки дозволяє не тільки визначати кількісний фазовий склад порошкових зразків, а й детально виявляти структурні та мікроструктурні особливості кожної з присутніх у зразку фаз.

Як уже згадувалося, модель структури в методі Рітвельда використовується як вихідна інформація. Тому застосування цього методу можливе лише тоді, коли структура відома. Визначення невідомих структур за порошковими даними з використання класичних математичних методів,

що працюють у зворотному просторі, які розроблені для монокристалного рентгеноструктурного аналізу, значно ускладнюється. Це обумовлено тим, монокристалні методи потребують використання досить точних значень структурних факторів для площин із заданими індексами Міллера, а в порошковому аналізі такі дані можна отримати тільки для найпростіших ґраток з мінімальними параметрами (напр., металів або оксидів металів). По мірі збільшення параметрів ґраток на порошкових рентгенограмах спостерігається перекриття значної частини відбивань, що унеможливорює однозначне розділення їх інтенсивностей. Тому в останні роки для визначення структури за порошковими даними було розроблено декілька методів, використання яких стало можливим завдяки появі досить швидких комп'ютерів, хоча слід зазначити, що навіть на сучасних комп'ютерах ці методи працюють досить повільно. Алгоритм, який використовується в цих методах – це пошук початкової моделі за методом Монте-Карло (МК) та її подальша оптимізація за методами симульованого відпалу (СВ) або паралельного темперування (ПТ), або в деяких випадках генетичного алгоритму. Таким способом потрібно досягти максимальної подібності експериментальної порошкової картини з обчисленою на основі знайденої моделі. На даний час найкращою програмою, що дозволяє знаходити структуру за порошковими даними, є програма FOX,¹⁰³ в якій використана оптимізація (МК+ПТ). Для оцінки достовірності результатів використовуються значення *R*-факторів (формули (2.15)–(2.21)).

Вважається, що такий метод дозволяє визначати структуру з порошкових даних *ab initio*, хоча слід зазначити, що в ньому використовується інформація про відомі фрагменти структури, координаційні поліедри, жорсткі та рухомі молекулярні фрагменти тощо. Знайдена таким чином структура має бути уточнена за методом Рітвельда та перевірена з кристалохімічної точки зору (щільність упаковки, наявність водневих зв'язків, правильність молекулярної геометрії і т.д.)

2.3 Дериватографічне дослідження

За результатами термогравіметричного дослідження (ДТА-ТГ аналіз) проведений для дигідратів оксалатів марганцю(II), кобальту(II), нікелю(II), тригідрату оксалату кадмію(II) та дигідрату формиату нікелю(II) можна було виділити основні стадії розкладання.

Перша стадія відщеплення кристалізаційної води проходить з ендотермічним ефектом (Рис. 2.1 (a)–(d), ДТА-крива), для $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ перша стадія знаходиться в інтервалі температур 483–513 К, $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 430–450 К, $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 420–460 К, $\text{CdC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 413–533 К. В випадку з $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ подальше нагрівання NiC_2O_4 призводить до двостадійного розкладання (включаючи утворення NiCO_3) та утворення оксидного продукту. Як видно з кривих ДТА-ТГ (Рис. 2.1 (e)), наші результати трохи відрізняються від даних, опублікованих Б. Малецькою та ін.⁶¹ У даній роботі автори обговорюють дві стадії розкладання $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на кривих ТГ, що відповідають процесу зневоднення $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при 473–513 К і подальшому розкладанні NiC_2O_4 . Останній процес проходить при 598–633 К як одностадійний, тобто безводний NiC_2O_4 існує в інтервалі температур від 513 до 598 К, у нашому випадку – від 440 до 475 К. Подальше повільне зменшення маси до сходинки при 600 К вказує на те, що NiC_2O_4 розкладається до NiCO_3 з подальшим утворенням NiO .

Для дигідрату оксалату марганцю(II) та тригідрату оксалату кадмію(II) (Рис. 2.1 (a), (z)) можна виділити досить стабільну сходинку існування безводного продукту. В випадку дигідрату оксалату кобальту(II), нікелю(II) та дигідрату формиату нікелю(II) це досить розмита область.

За даними ДТА-ТГ аналізу дигідрату формиату нікелю(II) неможливо виділити стадію існування безводного продукту, оскільки спостерігається полого зменшення маси на кривій ТГ при 550 К, та супроводжується швидким екзотермічним ефектом розкладання формиату нікелю(II). Результати дослідження ДТА-ТГ подібні до даних, представлених Ксіа та

ін.¹¹⁵ Автори цієї роботи встановили, що кінцевим продуктом розкладання формиату нікелю(II) є чистий металічний нікель, але слід зазначити, що автори додавали мурашину кислоту або газоподібний H_2 до $Ni(HCO_2)_2 \cdot 2H_2O$ під час нагрівання, щоб запобігти утворенню NiO в кінцевому продукті термолізу.¹¹⁵ Наш експеримент показує, що деяка кількість NiO (близько 9 мас.%) присутня в мінімальній точці кривої ТГ при 570 К. Подальше збільшення маси відповідає окисненню Ni за рахунок атмосферного кисню.

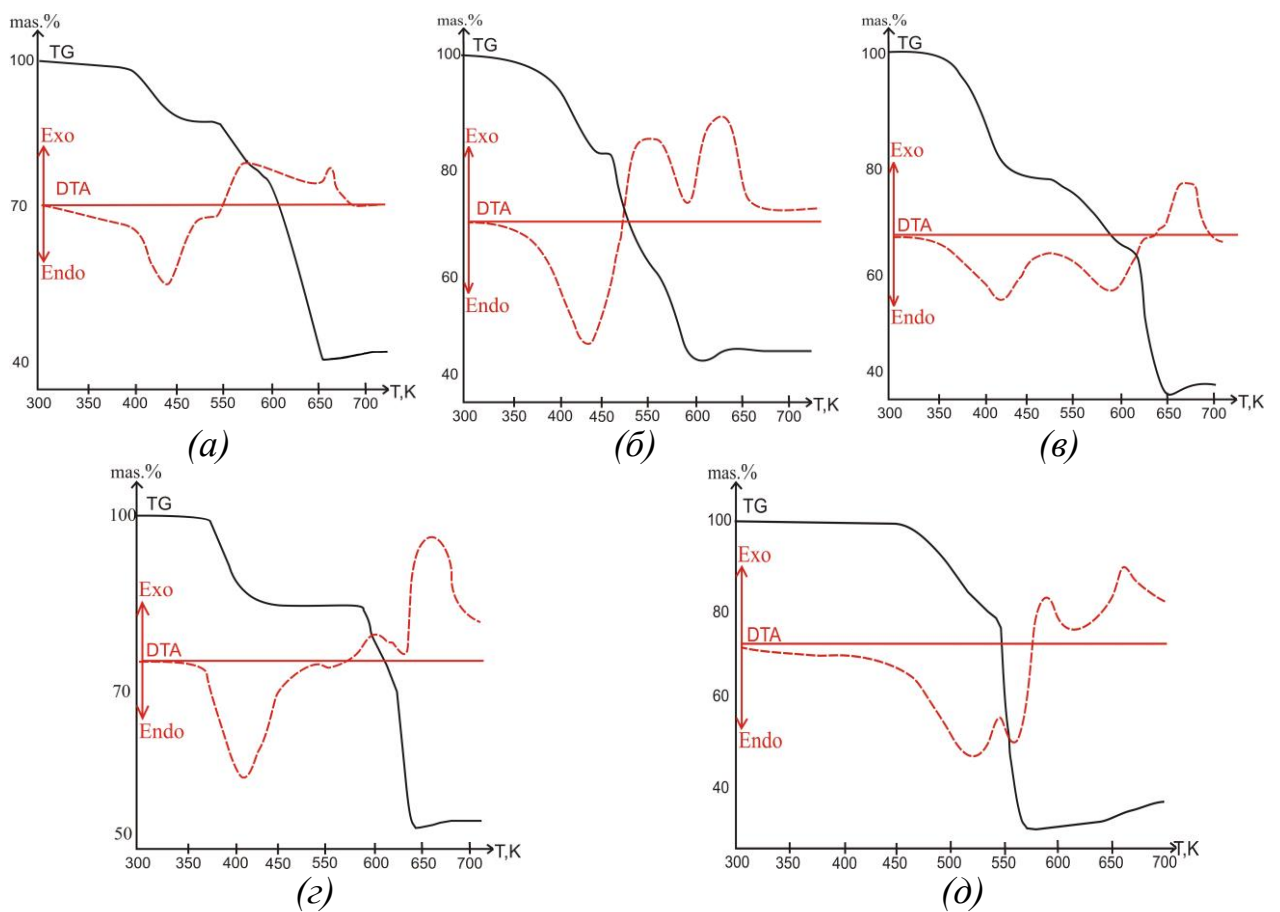


Рис. 2.1 Дериватограми (а) $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$, (б) $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$, (в) $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$, (г) $CdC_2O_4 \cdot 3H_2O$, (д) $Ni(HCO_2)_2 \cdot 2H_2O$.

Друга стадія – розкладання утвореного безводного продукту в супроводі екзотермічного ефекту (ДТА-крива). Для MnC_2O_4 (550–670 К) вона проходить з утворенням MnO , CO_2 та CO за розрахунками втрати маси. Розкладання безводного продукту CdC_2O_4 при 623 К – з утворенням фази CdO . Друга стадія для NiC_2O_4 має два ступені на кривій ТГ (Рис. 3.1 (в)) (420

К), перша з яких відповідає безводному оксалату нікелю(II), а друга при 590 К відповідає утворенню NiCO_3 як продукту часткового розкладання NiC_2O_4 .

За результатами розрахунку мас кривих ТГ в мінімальній точці, кінцевими продуктами є для $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{MnO}$, $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CoO}$, $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{NiO}$, $\text{CdC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{CdO}$, $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Ni/NiO}$. Незначне зростання маси зразків після розкладання обумовлене тим, що в результаті термолізу протікає часткове утворення металічної фази, яка при кінцевій температурі процесу окиснюється повітрям. Якісний рентгенофазовий аналіз зразків, виконаний після їх охолодження, виявив деякі розбіжності з результатами ТГ аналізу, а саме: кінцевим продуктом термолізу $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ є Mn_2O_3 , $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Co}_3\text{O}_4$, що можна пояснити повільним окисненням первинного продукту термолізу по мірі охолодження завдяки високій дисперсності утворених оксидів, оскільки загальновідомим є факт, що, наприклад, метали, отримані подібним способом, можуть бути навіть пірофорними. У випадку $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ співвідношення Ni/NiO не є сталим, і цей факт потребував детальнішого вивчення, результати якого викладено в Розділі 5.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2

Синтезовано сполуки для дослідження з використанням поширеного способу синтезу шляхом співосадження. Дериватографічне дослідження підтвердило склад отриманих сполук і виявило особливості поведінки кожної з них під час нагріву, котрі, в основному співпадають з відомими літературними даними. Деякі розбіжності, виявлені за результатами якісного рентгенофазового аналізу, потребували більш детального вивчення, результати якого будуть викладені в Розділах 3–5.

РОЗДІЛ 3. ДИГІДРАТИ ОКСАЛАТІВ Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} : СТРУКТУРА, ПОЛІМОРФІЗМ ТА РОЗУПОРЯДКОВАНІСТЬ

Оксалати, що отримуються осадженням щавлевою кислотою з розчину солі металу, можуть бути не тільки морфологічно різними але й відрізнятися за структурними даними. Так для дигідратів оксалатів Mg^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} отримані дані параметрів кристалічної ґратки не співвідносилися з дифракційною картиною. Для таких солей існує теорія упакування упорядковано-розупорядкованих структур (Order-Disorder (OD) structure).¹¹⁹⁻¹²⁰

Термін OD відноситься до варіанту упакування структури. Упорядковані структури (періодичні), а також розупорядковані (неперіодичні). У теорії OD структур (OD теорія) були зроблені великі зусилля для точного визначення того, які структури розглядаються, щоб мати надійну основу для висновків.

В OD теорії головну роль відіграють так звані операції часткового збігу (або часткова симетрія). Часткова симетрія є зміщеннями, які перетворюють не всю кристалічну структуру в себе, як це роблять звичайні операції симетрії. Вони приводять лише частину структури (наприклад, один шар) до збігу з собою або з іншою частиною структури. Цікаво, що такі часткові симетрії виявилися корисними не тільки для дослідження шаруватих структур. Наприклад, молекула може мати додаткові елементи симетрії, які не діють для всієї структури. І також можливо, що дві або навіть більше однакові або майже ідентичні молекули знаходяться в асиметричній одиниці кристалічної структури.

Залежно від ступеня узагальнення існує кілька версій визначення. Кристалічна структура належить до OD сімейства, якщо виконано три умови:

- (I) Всі структури складаються з одного і того ж роду шарів, періодичних у двох різних напрямках.
- (II) Будь-яке зміщення певного шару є зміщенням всієї структури.

- (III) Нехай L' і L'' – два положення наступного шару шару L (Рис. 3.1). Тоді пари (L, L') та (L, L'') геометрично еквівалентні, тобто можуть бути преведені один в одного елементами симетрії.

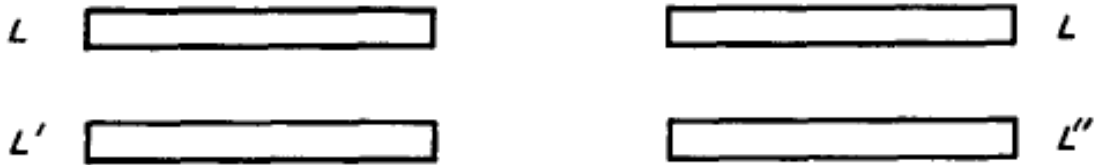


Рис. 3.1 Схема розміщення похідних від шару L .

Першу умову можна узагальнити, посилаючись не тільки на шари, але і на одновимірні періодичні стовбці або навіть на блоки як будівельні одиниці. Більшість відомих OD-структур складаються з шарів, і тому OD-теорія добре розвинена лише для шарів. Другу умову можна ослабити, дозволяючи додаткові зміщення для окремих шарів. Остання умова є геометричною у формулюванні, але виникає з енергетичних причин. Якщо пари шарів є геометрично еквівалентними, вони також є енергетично еквівалентними.

Одна з основних ідей OD-теорії відразу впливає з умови (III) визначення OD-структур: явище політипізму та порушення стекінгу можна пояснити наявністю часткових симетрій. Умова (III) вимагає, щоб пари шарів (L, L') та (L, L'') були геометрично еквівалентними. Для перетворення першої пари у другу існують лише дві можливості: або L перетворюється в себе і L' в L'' , або L перетворюється в L'' і L' в L (Рис. 3.2).



Рис. 3.2 Схема можливих перетворень шару L .

Це означає: якщо задано одну позицію L' наступного шару L , то інші можливі позиції можуть бути отримані перетвореннями через елементи симетрії L або випадковими перетвореннями L' в L .

Цю ідею можна проілюструвати прикладом щільноупакованих сфер (Рис. 3.3). Є два можливих положення для будь-якого наступного шару, що відповідає двом наборам пустот. Будь-який окремий шар має площину відбиття, яка не діє для сусідніх шарів. Але така площина перетворює дві можливі позиції наступного шару один в одного. Якщо одна з них наведена, то альтернативний результат виходить з цієї часткової площини відбиття.

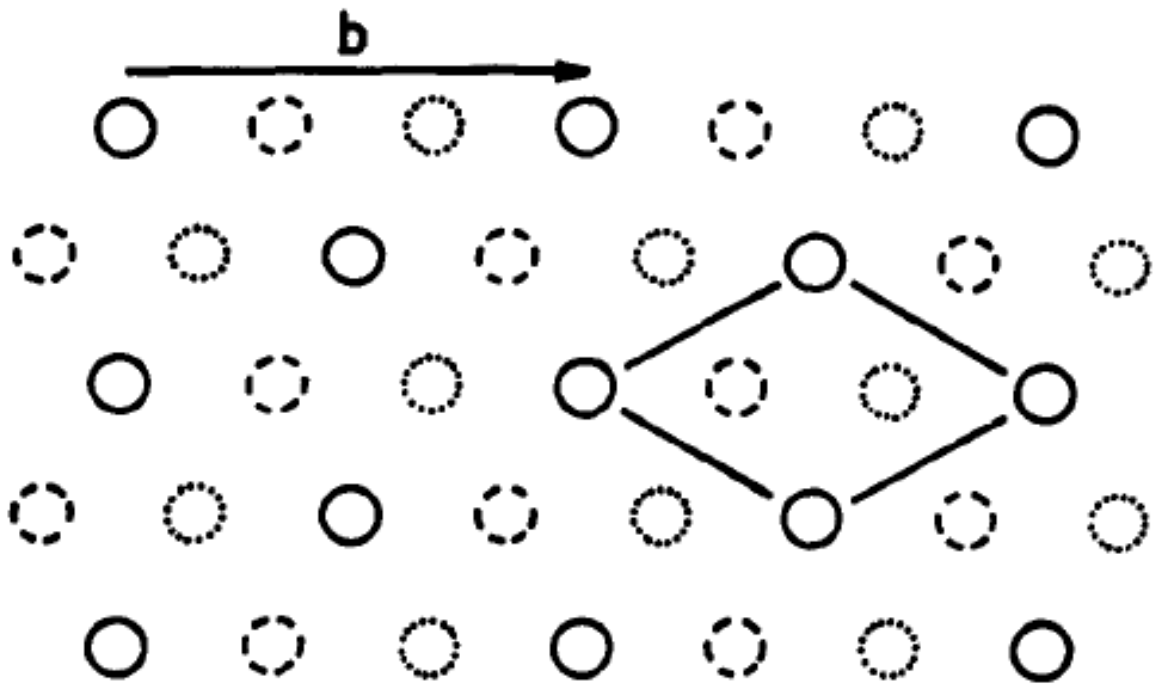


Рис. 3.3 Можливі положення сусідніх шарів для щільноупакованих структур. Суцільні кола представляють атоми шару L_1 . Атоми шару L_2 знаходяться або в положеннях пунктирних або точкових кіл.

OD-теорія містить теорію симетрії для структур, що складаються з шарів. Вона побудована так само, як і теорія симетрії нормальних кристалічних структур.

Щоб охарактеризувати симетрію OD структури, інформація повинна описуватися кінцевим числом даних. Для цього інформація розбивається на дві частини. Одна частина описує спосіб укладання шарів, інша – особливості, загальні для всіх сполук, періодичні укладання, а також неперіодичні.

Для того, щоб можливо було відрізнити рентгенограми, що досліджуються на прикладі оксалатів перехідних металів, авторами запропоновано виділити для кожної ізотипної сполуки три вектори, котрі будуть перпендикулярні один одному «основні вектори» кристалічної ґратки \mathbf{a}_0 , \mathbf{b}_0 , \mathbf{c}_0 . Отримані вектори допоможуть охарактеризувати рентгенограми від зразків через введення констант кристалічної ґратки та просторову групу з основними векторами.

Рентгенограми зразків отриманих від декількох проб відрізнялися не лише за положенням ліній але й за інтенсивністю різних ліній відносно один одного. За отриманими даними було відстежено три типи можливих векторів (Табл. 3.1).

Таблиця 3.1

Характеристика різних типів рентгенограм оксалатів

Тип рентгенограми	Параметри кристалічної ґратки	Можливі просторові групи
1	$\mathbf{a}_1 = \mathbf{a}_0$ $\mathbf{b}_1 = \mathbf{b}_0$ $\mathbf{c}_1 = 2(\mathbf{c}_0 - \mathbf{a}_0)$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$ <i>C2/c</i> або <i>Cc</i>
2	$\mathbf{a}_2 = \mathbf{a}_0$ $\mathbf{b}_2 = \mathbf{b}_0$ $\mathbf{c}_2 = 4(\mathbf{c}_0 - \mathbf{a}_0)$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$ <i>F-1</i> або <i>F1</i>
	$\mathbf{a}_2 = \mathbf{a}_0$ $\mathbf{b}_2 = \mathbf{b}_0$ $\mathbf{c}_2 = 2\mathbf{c}_0$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$ <i>C112/m</i> , <i>C112</i> , <i>C11m</i>
3	$\mathbf{a}_3 = \mathbf{a}_0/2$ $\mathbf{b}_3 = \mathbf{b}_0/2$ $\mathbf{c}_3 = 2\mathbf{c}_0$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$ <i>Pmnm</i> <i>P2₁nm</i> <i>Pmn2₁</i>

Також простежується, що в кожному випадку отриманий осад оксалату може містити різну варіацію трьох типів кристалічної структури в різному співвідношенні.

Отримана сукупність варіантів потребує деякого уточнення:

- 1- Кристали типу **1** та **2** мають два спільних вектори кристалічної ґратки (\mathbf{a}_0 , \mathbf{b}_0) та відрізняються лише періодом трансляції в третьому напрямку;
- 2- З констант кристалічної ґратки типу **3** слідує те, що в елементарній ґратці знаходиться одна формульна одиниця метал-іон, хоча для просторової групи необхідно не менше 2х формульних одиниць. Дані для типу **3** не відповідають жодній з описаних впорядкованих структур;
- 3- Рентгенограми для типу **1** та **2** мають, в відповідності до вказаних параметрів кристалічної ґратки, «додаткові» відбиття в порівнянні з типом **3**. «Додаткові» відбиття ($h=2n+1$, $k=2n+1$) при вказаних константах кристалічної ґратки \mathbf{a}_0 , \mathbf{b}_0 в деяких випадках виступають як дифузні максимуми.

З урахуванням вище сказаного, слід сказати, що оксалати перехідних металів схильні до утворення порушень в структурі та окремі рентгенограми тільки відображають різні порушення кристалу.

На основі цих обговорень, структура оксалатів перехідних металів відноситься до класу OD сполук, розупорядкованість в яких обумовлена наявністю шарів з періодами трансляцій \mathbf{a}_0 , \mathbf{b}_0 . Відповідно до теорії OD-структур, шари повинні бути періодичними ділянками структури за умови, що в напрямку нормалі до шару \mathbf{c}_0 періодичність відсутня.

Слід виділити особливості OD-структур, оскільки далі буде йти мова саме про наявність розупорядкування для оксалатів перехідних металів:

- У будь-якій речовині, кристали якої мають характер OD, різне укладання шарів OD призводять до впорядкованих структур

(періодичних у трьох вимірах) та/або неупорядкованих структур. Упорядковані структури (а також розупорядковані) зазвичай називають політипами. Різні укладання шарів можуть відбуватися в межах окремого кристаліту.

- Всі можливі структури певної речовини – як упорядковані, так і розупорядковані структури – утворюють сімейство OD структур (набір політипів). Симетрія такої сім'ї характеризується символом родини групоїдів OD і фактичними параметрами для певного сімейства структур.
- Будь-яка рентгенівська дифракційна картина OD кристалів включає в себе відбиття, що стосується всіх членів відповідної сім'ї: сімейні відбиття.
- Якщо параметри, що діють для певного сімейства OD структур, відповідають певним умовам, то сімейні відбиття є відбиттями від фіктивної структури, яка періодична в трьох вимірах: суперпозиційна структура.
- Серед впорядкованих структур будь-якої сім'ї виділяється невелика кількість структур як так звані MDO-структури (MDO: Maximum Degree of Order). Існує багато відомих OD речовин, які переважно утворюють MDO -структури.

Як вже було зазначено, оксалати є OD кристалами, побудованими з одного виду OD шарів. Симетрія може бути охарактеризована сімейством OD групоїдів (Рис. 3.4):

$$C \quad m \quad 2 \quad (m) \quad (3.1)$$

$$\{2_r \quad n_{2,r} \quad (2_2)\}$$

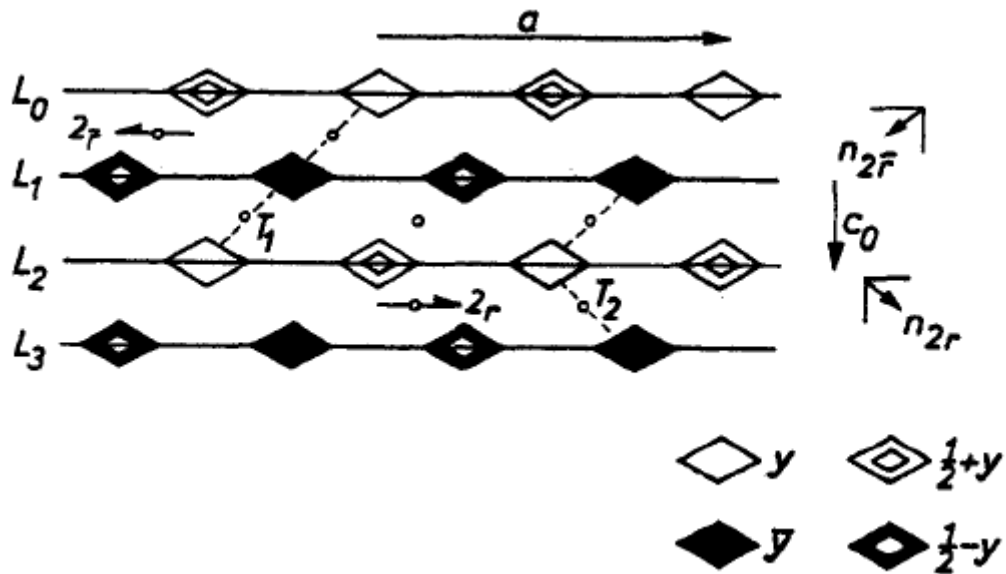


Рис. 3.4 Схema представлення OD групoїдів за формулою (3.1)

На Рис. 3.4 показано схематичне зображення групи, що представляє інтерес для OD групoїдного сімейства. Періодичність шарів описується векторами \mathbf{a} і \mathbf{b} . Разом з найкоротшим вектором \mathbf{c}_0 , що є перпендикулярним шарам, всі різні режими укладання можуть бути охарактеризовані загальним вектором \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c}_0 .

Безпосередня ідентифікація речовин з OD-характером на основі даних рентгенівського випромінювання звичайним способом може бути важкою або навіть неможливою. У деяких випадках досить важко вирішити, чи додаткові лінії (додаткові по відношенню до певного еталонного зразка) викликані кристалітами з різним укладанням шарів або домішками різних хімічних складів. Константи крситалічної ґратки та просторові групи речовин, які мають тенденцію до політіпізму, можуть бути помилково визначені з даних порошку, якщо характер OD структури не був врахований. Деякі факти, які ускладнюють інтерпретацію структури порошків OD структур, наведені нижче:

1) З будь-якої речовини з OD характером можна отримати різні типи рентгенівських діаграм. Відбиття можуть відповідати:

- (i) суперпозиційна структура
- (ii) структури MDO
- (iii) впорядковані структури, відмінні від структур MDO
- (iv) розупорядковані структури
- (v) суміші структур, зазначених у (ii) - (iv)

2) Тільки відбиття сімейства мають однакову відносну інтенсивність у всіх можливих моделях. Але відбиття сімейства можуть збігатися з іншими відбиттями. Саме тому їхнє визнання є складним.

3) Рентгенівські дифрактограми можуть відповідати суперпозиційній структурі, що дає лише гострі рефлекси, хоча зразок досить пошкоджений.

4) З метою ідентифікації не виправдано розглядати - за принципом - рентгенівські дані впорядкованої вибірки як більш надійні, ніж дані неупорядкованого зразка.

5) Наявність моделей рентгенограм конкретної речовини з характером OD полегшує інтерпретацію всього набору зразків.

6) З метою ідентифікації більш інформативним є встановити зв'язки між різними політипами і можливими положеннями додаткових ліній на порошкових діаграмах, а не високою точністю позицій ліній і інтенсивностей окремої рентгенограми.

7) При кількісному фазовому аналізі необхідно враховувати, що сімейні відбиття включають внески розупорядкованої частини речовини (якщо насправді відбувається розупорядкованість).

Достовірність структурних даних для оксалатів та їх гідратів викликає певні сумніви. Найкращим способом з'ясування спірних питань щодо існування тих чи інших поліморфних модифікацій є рентгеноструктурний аналіз з використанням сучасних методів аналізу отриманих даних. Оскільки визначення структури бажано виконувати монокристальним методом, котрий дає достовірніші результати порівняно з порошковим, важливо було

отримати необхідні для дослідження кристали методом зустрічної дифузії розчинів, один з яких містить необхідний катіон, а інший – розчин щавлевої кислоти. Виявилося, що у випадках нікелю(II) та кобальту(II) потрібні кристали не росли, утворювалася лише порошкова маса. Голкоподібні кристали вдалось отримати лише для оксалату марганцю(II). Рентгеноструктурне дослідження цих кристалів показало, що вони є нестабільним тригідратом $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, котрий з часом, при витримці в маточному розчині, перетворюється на безформні кристалічні частинки. За даними $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ переходить до $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, але автори стверджують, що лише $\alpha\text{-MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ модифікація утворюється внаслідок такого перетворення.³¹ Дослідження однієї з отриманих нами безформних частинок після розпаду $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ показало, що вона містить три форми $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ у вигляді окремих кристаликів.^{116–118} В роботі зроблено припущення щодо існування $\alpha'\text{-MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $\alpha''\text{-MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ модифікацій.³⁰ Розшифровка за монокристалними даними показала, що структура обох модифікацій подібна, просторова група $C2/c$, кристали побудовані з хелатних метал-оксалатних ланцюгів вздовж осі b , атом металу координований відповідно до структури α -модифікації. Ланцюги в α' та α'' -модифікаціях відрізняються різним зміщенням відносно осі другого порядку. Оскільки для просторової групи $C2/c$ центр симетрії фіксований у початку координат, ці дві модифікації неможливо трансформувати одна в іншу симетричними перетвореннями в даній просторовій групі (Рис. 3.5). Також було доведено наявність β -модифікації структури $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. За елементарною коміркою β -модифікація, на перший погляд, ізоструктурна $\beta\text{-FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,⁴³ хоча отримані нами результати показують, що, на відміну від ромбічного $\beta\text{-FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (пр.гр. $Ccsm$, $a=12,273$, $b=5,537$, $c=15,513$ Å), $\beta\text{-MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ характеризується моноклінною коміркою, пр.гр. $P2_1$ з кутом моноклінності, близьким до 90° . Отримані структурні дані представлені в Табл. 3.2, атомні координати та геометричні параметри, дані водневих

зв'язків наведені в Табл. Б1–Б6, Додаток Б. Підкреслимо, що отримані монокристальні дані відповідають упорядкованим структурам, розупорядкування в них не виявлено.

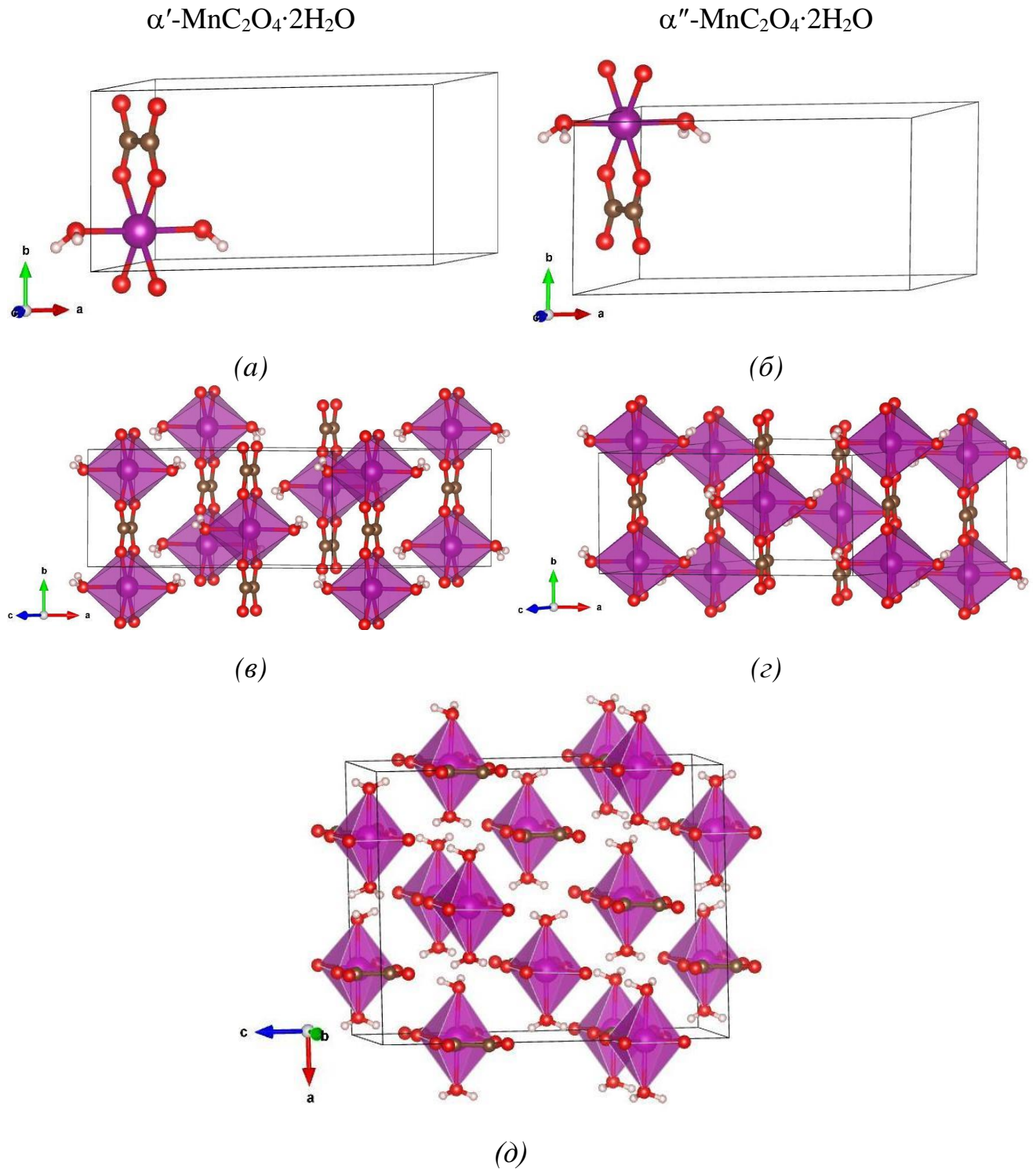


Рис. 3.5 Базова структурна одиниця та кристалічна упаковка для α' (а, в), α'' (б, г) та β (д) поліморфних модифікацій $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Вісь другого порядку для α' та α'' -модифікацій орієнтована вздовж напрямку b .

Отримана нами β -модифікація $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ також побудована з хелатних метал-оксалатних ланцюгів, що направлені вздовж напрямку b (Рис. 3.5 (d)) як і α' та α'' -модифікації, координація атому металу для отриманої модифікації ідентичне, але взаємне розташування ланцюгів відмінне.

Таблиця 3.2

Кристалографічні дані для $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, α' - $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, α'' - $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та β - $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Формула	$\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	α' - $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	α'' - $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	β - $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
M_r	197,01	178,99		
T, K / Довжина хвилі, Å	293(2) / 0,71073			
Сингонія / Пр. гр. / Z	Ромбічна / $Pcca$ / 4	Моноклінна / $C2/c$ / 4		Моноклінна / $P2_1$ / 8
a , Å	9,7581(5)	11,998(4)	11,939(5)	11,932(3)
b , Å	6,6100(4)	5,6469(6)	5,6241(7)	5,6273(11)
c , Å	10,5127(6)	9,985(3)	9,703(3)	15,578(4)
β , °		128,34(4)	126,52(6)	91,39(2)
V , Å ³	678,08(7)	530,6(2)	523,5(3)	1045,7(4)
$D_{\text{роз.}}$, Мг·м ⁻³	1,930	2,241	2,271	2,274
Коефіцієнт поглинання, мм ⁻¹	1,931	2,443	2,476	2,479
F(000)	396	356	356	712
Розмір кристалу, мм	0,8×0,02×0,01	0,2×0,1×0,05	0,2×0,1×0,05	0,2×0,1×0,05
θ діапазон для збору даних, °	3,08≤ θ ≤30,00	4,18≤ θ ≤32,16	4,20≤ θ ≤32,24	3,09≤ θ ≤30,00
Межі індексів	-13≤ h ≤13, -9≤ k ≤8, -14≤ l ≤14	-17≤ h ≤17, -8≤ k ≤8, -11≤ l ≤14	-16≤ h ≤15, -8≤ k ≤8, -14≤ l ≤14	-16≤ h ≤16, -7≤ k ≤7, -16≤ l ≤21
Рефлексів вимірних / спостережених	6125 / 766 ($R_{\text{int}} = 0,0534$)	2308 / 806 ($R_{\text{int}} = 0,085$)	2258 / 810 ($R_{\text{int}} = 0,103$)	5767 / 935 ($R_{\text{int}} = 0,112$)

Продовження таблиці 3.2

Повнота охоплення по 2θ (35°)	100 %	92,7 %	92,8 %	99,4 %
Максимальне/мінімальне пропускання	0,307 / 0,981	0,641 / 0,888	0,637 / 0,886	0,524 / 1
Метод уточнення	Повноматричний МНК по F^2			
Даних / параметрів у МНК	998 / 59	809 / 49	810 / 49	935 / 125
Показник добротності S	0,992	1,000	0,994	0,984
Кінцеві R-фактори [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0,0372, wR_2=0,0771$	$R_1=0,0554, wR_2=0,0894$	$R_1=0,0585, wR_2=0,0902$	$R_1=0,0909, wR_2=0,1520$
R-фактори по всьому масиву	$R_1=0,0595, wR_2=0,0850$	$R_1=0,0881, wR_2=0,0968$	$R_1=0,0977, wR_2=0,1018$	$R_1=0,3556, wR_2=0,2060$
Коефіцієнт екстинції	0,016(4)	0,0016(6)	0,012(3)	0,014(4)
$\Delta\rho_{\min} / \Delta\rho_{\max}, e \cdot \text{\AA}^{-3}$	-0,354 / 0,356	-0,480 / 0,708	-0,521 / 0,674	-0,813 / 1,641

Для подальшого вивчення структурних особливостей $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ були відібрані два зразки порошоків:

- (а) $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ отриманий шляхом швидкого зливання розчинів щавлевої кислоти та ацетату марганцю(II);
- (б) $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ отриманий повільним додавання розчину щавлевої кислоти до розчину ацетату марганцю(II).

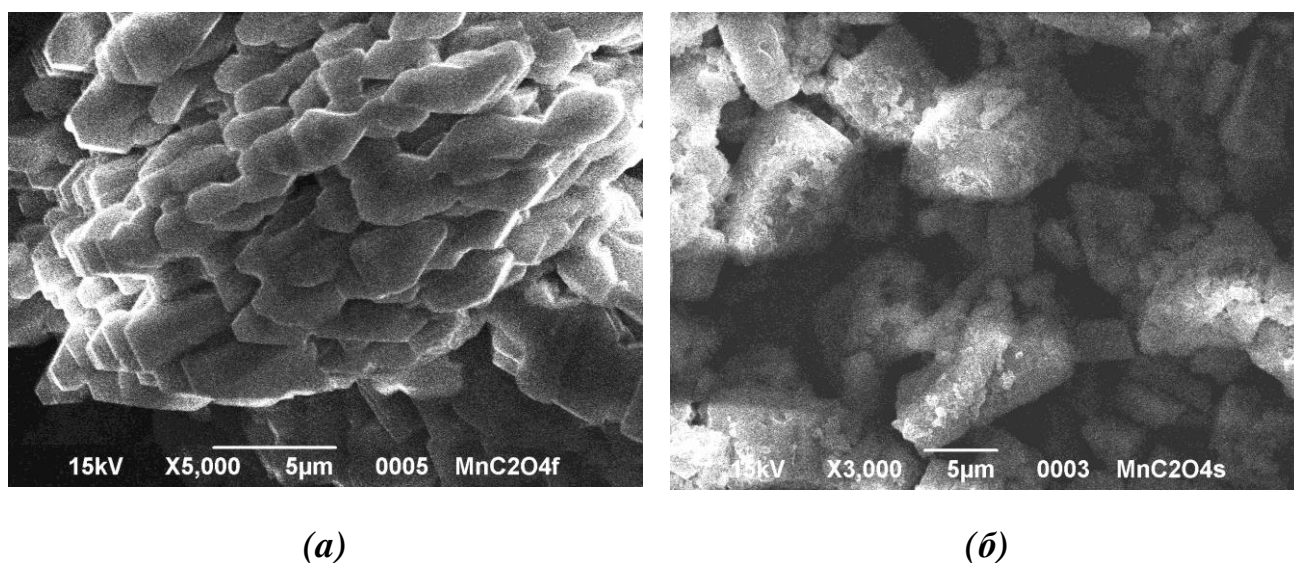


Рис. 3.6 РЕМ знімки зразків $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: (а) швидка кристалізація та (б) повільна кристалізація.

РЕМ-зображення (Рис. 3.6) показують, що зразок (а) складається з звичайних пластинчастих конгломератів, тоді як зразок (б) містить безформні конгломерати. Аналіз порошкового зразка рентгенівським методом показав, що обидва продукти ідентичні, тому лише (а) зразок використовувався для подальших досліджень.

Позиції ліній, що спостерігаються на порошковій дифрактограмі для зразка (а) відповідають передбачуваній рентгенограмі для $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, але було встановлено, що співвідношення інтенсивності ліній експериментальної дифракційної картини значно відрізнялися від теоретичної, результати уточнення за методом Рітвельда не були задовільними.

З літератури також відомо, що дигідрати оксалатів перехідних металів мають тенденцію до утворення розупорядкованих структур (так звані OD-структури),^{119–121} в яких розупорядкованість обумовлена довільними зміщеннями метал-оксалатних ланцюгів відносно один одного. Автори пояснюють такі структури як політипи, в яких розупорядкованість декількох ступенів повноти може викликати помітне збільшення спостереженої симетрії кристалу речовини за рахунок одно-, дво- та тривимірної системи зміщень базису атомів в структурах. Як результат, деякі параметри комірки можуть бути подвійними або множинними по відношенню до початкових, фактична симетрія може бути ромбічною замість справжньої моноклінної і т.д. Так, наприклад просторова група $C2/c$ у розупорядкованих оксалатах виділяє дві просторові групи $Cmm(m)$ і $Cm2(m)$, додатково кожна з цих просторових груп включає три операнди, які характеризують симетричні перетворення, що описують розупорядкованість і вектори зміщення вздовж кристалографічних осей у кожному групоїдному сімействі порядок-безпорядок (OD-groupoid family, це оригінальна термінологія автора).¹²¹ Такий спосіб характеристики структури забезпечує геометричну візуалізацію моделі, але ускладнює розрахунки, наприклад, використання методу Рітвельда для аналізу дифракційних картин. Для даного методу опис симетрії має бути традиційним, і кожна модель з OD-групи має бути розглянута окремо. Формально, аналіз диференційної карти Фур'є дозволив знайти адекватну схему: було встановлено, що основні відмінності між спостереженою дифракційною картиною та розрахованою може бути вирішено шляхом застосування вектора зміщення для атомних координат, отриманих в результаті монокристалного експерименту. Таке наближення може бути достатнім для відтворення наявності OD-структур у дигідратах метал-оксалатів за методом Рітвельда. Початкова модель упорядкованої структури $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ та вектор зсуву для розупорядкованої моделі показані на Рис. 3.7. Результати розрахунків за методом Рітвельда для

упорядкованої (Рис. 3.8) та розупорядкованої моделі наведено на Рис. 3.9 (а), що показує різницю в результатах розрахунків з використанням різних моделей структури, використовуючи модель розупорядкованості дозволяє поліпшити результати розрахунків за методом Рітвельда.

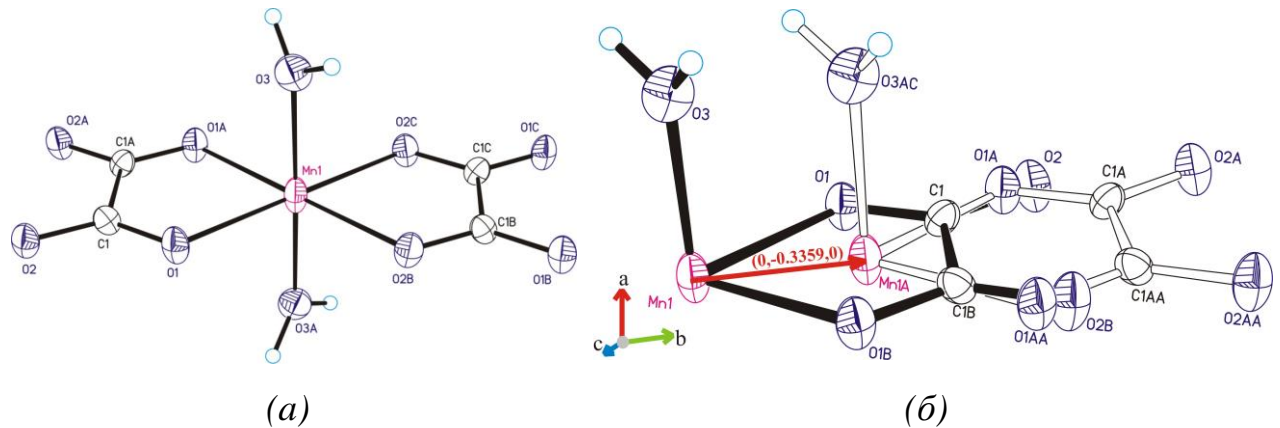


Рис. 3.7 Модель структури $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: (а) одна структурна одиниця $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (симетрично еквівалентні атоми позначені літерами А,В,С; (б) вектор зміщення незалежної частини елементарної комірки для $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

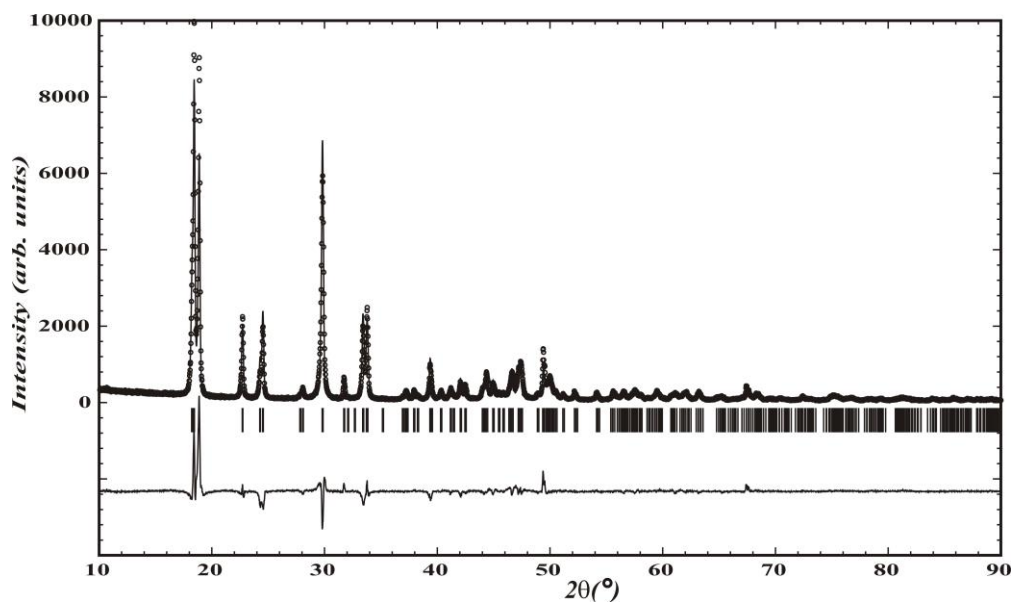
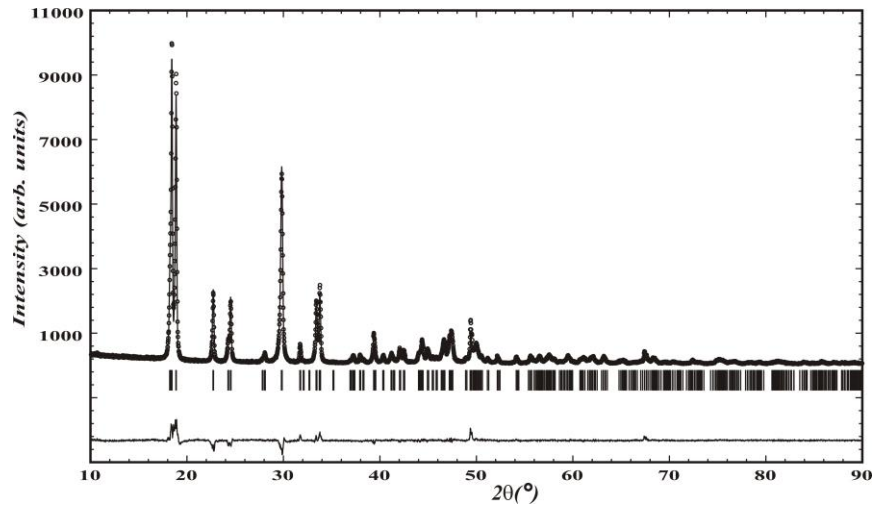
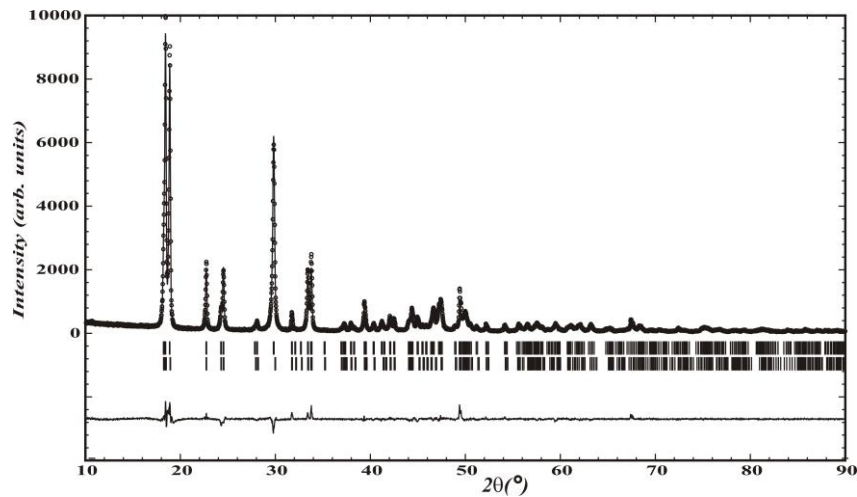


Рис. 3.8 Результати розрахунків за Рітвельдом для $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, упорядкована модель структури α' -модифікації.



(a)



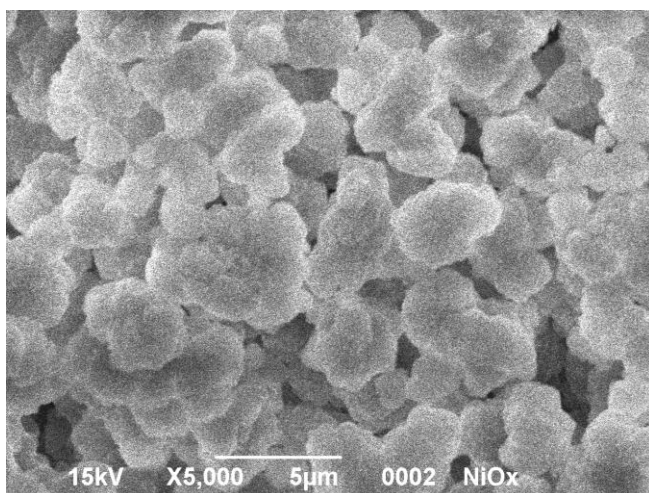
(б)

Рис. 3.9 Результати розрахунків за Рітвельдом: (а) $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ розупорядкована модель структури α' -модифікації та (б) двофазна система α' - $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та α'' - $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Експериментальна рентгенограма показана кільцями, теоретична – суцільною лінією, ряди вертикальних штрихів показують брегівські позиції ліній, нижня суцільна крива показує різницю між експериментальними та теоретичними значеннями інтенсивності в кожній точці.

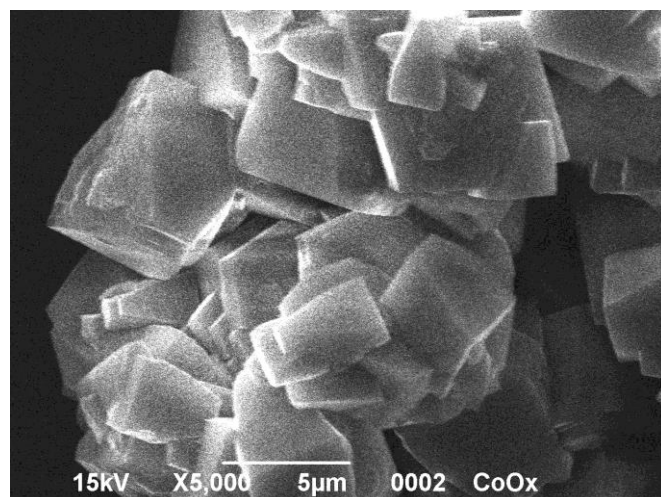
На Рис. 3.9 (б) показані результати уточнення за методом Рітвельда, якщо виконати розрахунки для порошкової дифракційної картини, як двофазної системи, що містить α' - $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та α'' - $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Останній метод

можна розглядати як альтернативний до методу векторів зміщення, в тому випадку, якщо такі фази відомі. Як видно з Рис. 3.9, обидва способи суттєво покращують результати уточнення. Виявлено, що для розупорядкованої моделі α' , співвідношення початкових та зміщених фрагментів становить 0,937:0,063, а для двофазної моделі вміст α' та α'' фаз становить 93,7(3) та 6,28(1) мас.%, відповідно. Отримані значення дуже схожі, і можна вважати, що обидва наближення дають подібні результати.

Отже, слід зазначити, що двофазна модель виглядає правильною, але такий спосіб добре працює, коли відомі структури всіх фаз. На даний момент необхідні структурні дані відомі лише для α' , α'' та β - модифікацій $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Як альтернатива, схема "початкова модель+вектор зміщення" прийнятна для розрахунків за методом Рітвельда у випадку, коли відома модель структури лише для однієї фази. Отримана схема може бути прийнятною для інших дигідратів оксалатів перехідних металів.



(a)



(б)

Рис. 3.10 РЕМ зображення отриманого (а) оксалату нікелю(II) ($\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); (б) оксалату кобальту(II) ($\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Так як дигідрати оксалатів марганцю(II), кобальту(II) та нікелю(II) ізоструктурні було вирішено дослідити на предмет наявності подібних

особливостей структури.¹²² Отримані оксалати нікелю(II) та кобальту(II) для дослідження (Рис. 3.10): (а) $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ містить ізотропні безформні частинки порошку, в той час як для (б) $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ має місце тенденція до утворення пластинчатих частинок.

Дослідження порошкових дифрактограм від отриманих зразків оксалатів кобальту(II) та нікелю(II) показали також значну відмінність від теоретично розрахованої дифрактограми для кожної сполуки, а саме відсутність деяких положень ліній на порошковій рентгенограмі та співвідношення інтенсивності ліній відмінне (Рис. 3.11 (на прикладі дифрактограми від $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)).

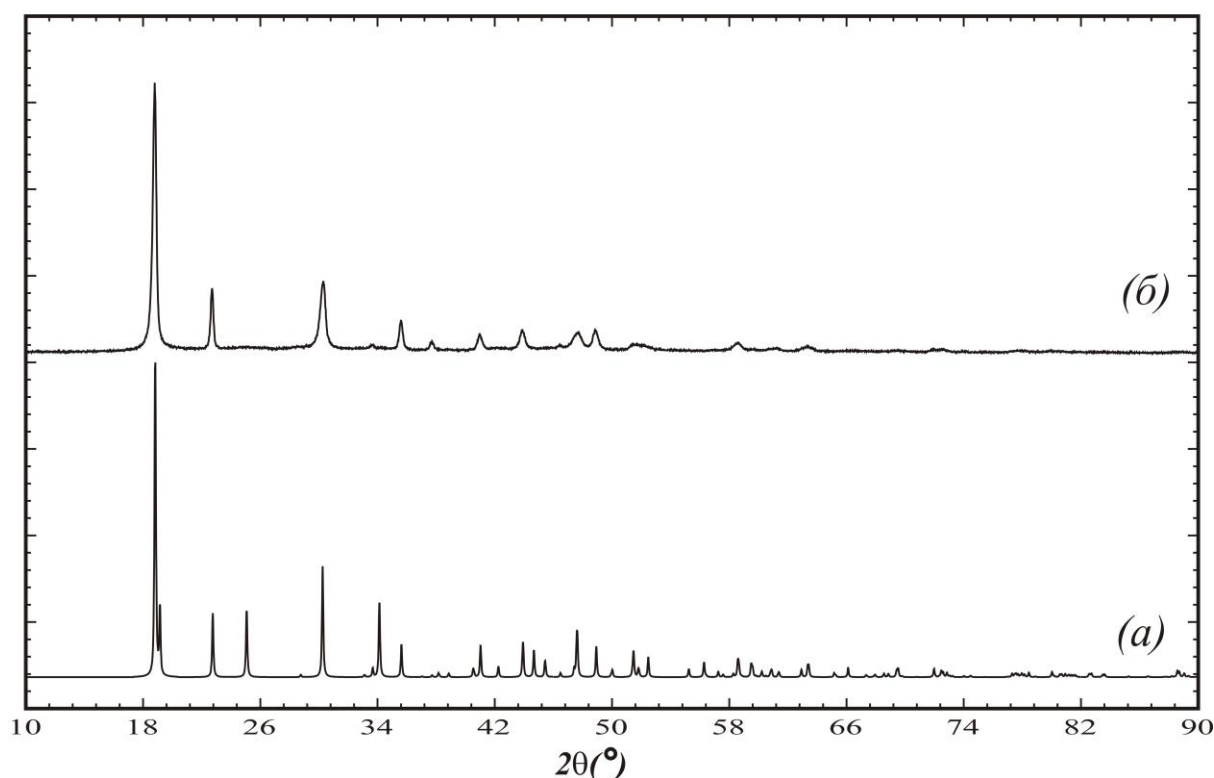


Рис. 3.11 Теоретично розрахована (а) та експериментальна (б) дифрактограма $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Як зазначено нами раніше для $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, було показано, що в такій ситуації аналіз диференційної карти Фур'є дозволяє знайти адекватну схему розупорядкованості: було встановлено, що основні розбіжності між експериментальною та теоретичною дифрактограмою може бути вирішено

шляхом використання вектору зміщення для атомних координат, що отримані з монокристалного експерименту. Таке наближення може бути достатнім для контролю присутності OD-структур у дигідратах метал-оксалат методом Рітвельда. У попередньому обговоренні ми досліджували розупорядкований зразок $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в якому "розупорядкована частина" структури не перевищує 0,1, і застосування запропонованої моделі для уточнення за Рітвельдом приводить до значного покращення співвідношення між експериментальною та теоретичною порошковою дифракційною картиною. Для порошкової дифрактограми $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ така схема розупорядкування дозволяє пояснити спостережуване зникнення деяких ліній на дифрактограмі.

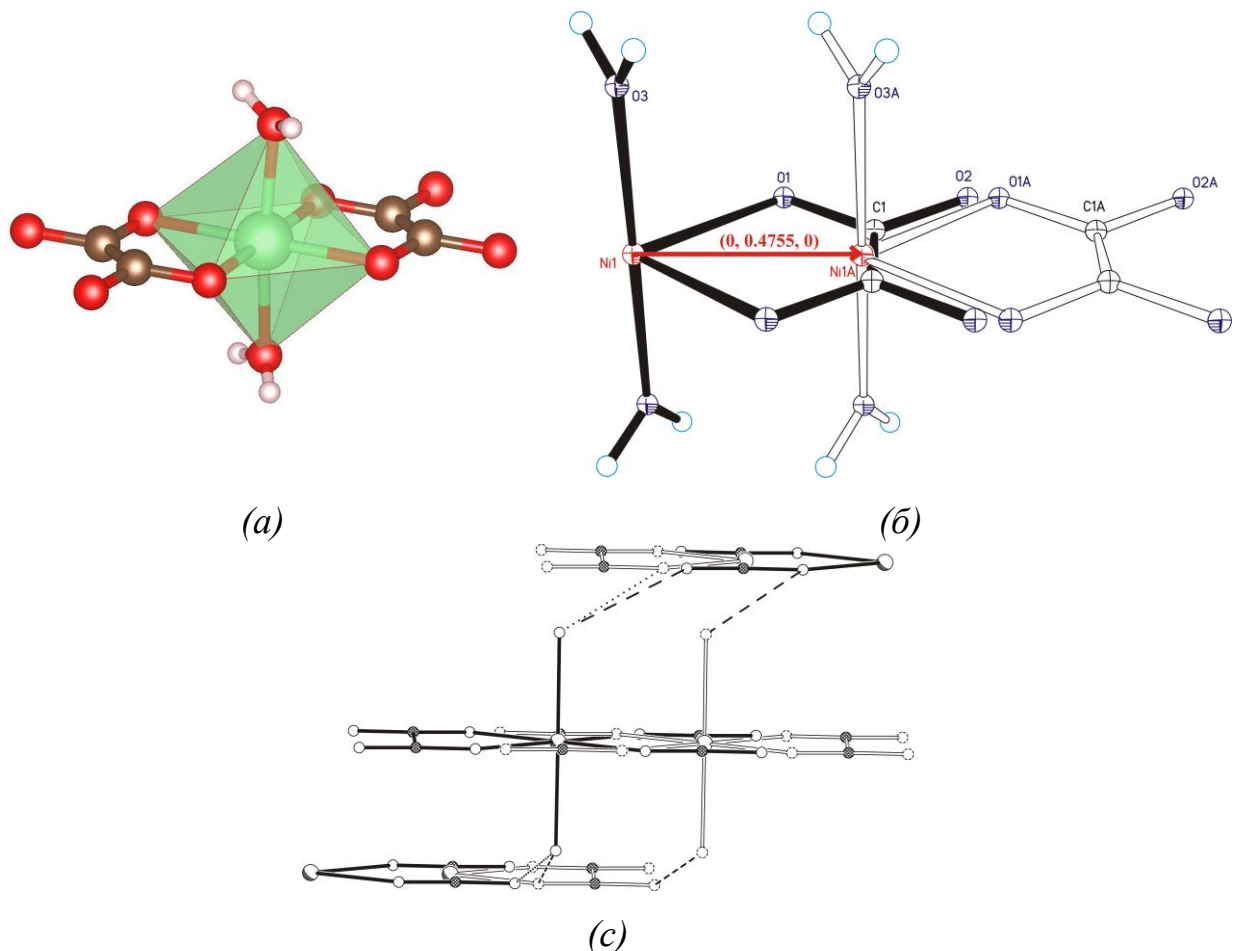
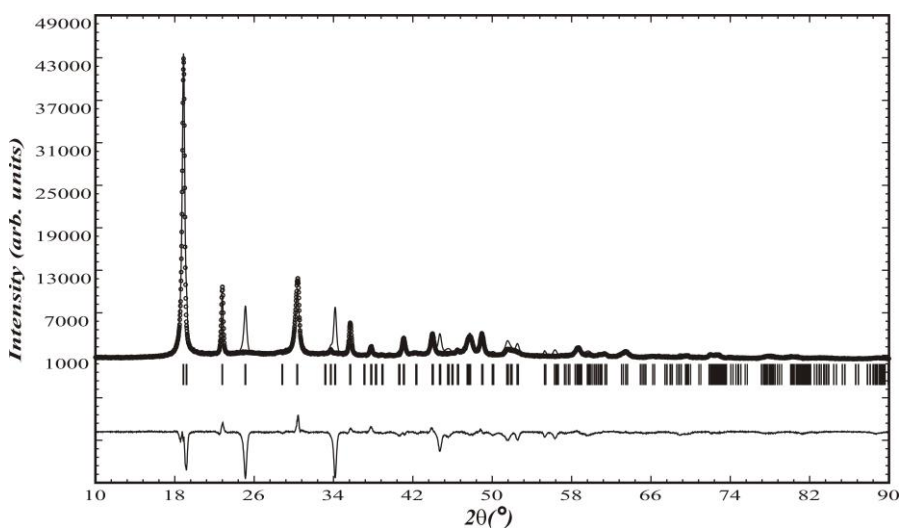
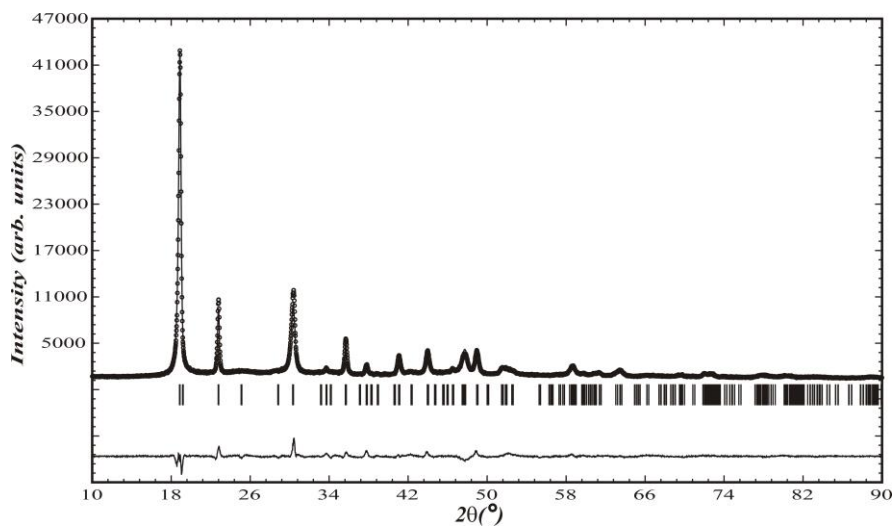


Рис. 3.12 Координаційний поліедр структури $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (а), (б) – вектор зміщення атомів в структурі $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (с) – розташування водневих зв'язків для розупорядкованої структури.

Знайдено, що для $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вектор зсуву подібний до зразка $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (приблизно 0,4 для $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та 0,5 для $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в напрямку $[010]$), але частина зміщених основних атомів значно вище (0,405 для структури $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та 0,222 для $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ проти 0,06 для $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Координація атома металу та вектор зміщення для $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, на прикладі $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ показані на Рис. 3.12. Результати уточнення за методом Рітвельда для упорядкованої структурної моделі та розупорядкованої наведено на Рис. 3.13 та в Табл. 3.3.



(a)



(б)

Рис. 3.13 Остаточна картина уточнення за методом Рітвельда (а) $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ упорядкована структурна модель, (б) – розупорядкована.

У базовій упорядкованій структурі $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ координація атома Ні являє собою деформований октаедр, що включає два екваторіальних оксалат-іони та дві осьові молекули води (Рис. 3.12 (а)), що утворюють водневі зв'язки з атомами кисню оксалат-іону від сусідніх ланцюгів. Одномірні зміщення ланцюгів нікель-оксалат за допомогою вектора розупорядкованості (Рис. 3.12 (б)) не деформують координацію атома нікелю, оскільки молекула води зі "зміщеного" ланцюга може утворювати водневі зв'язки з оксалат-іоном з "упорядкованим" сусіднім ланцюгом (Рис. 3.12 (в)).

Таблиця 3.3

Кристалографічні дані для $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ отримані після уточнення за методом Рітвельда

Формула	$\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
M_r	182,74	182,98
Сингонія / Пр.гр.	Моноклінна / $C2/c$	Моноклінна / $C2/c$
$a, \text{Å}$	11,7916(5)	11,8551(4)
$b, \text{Å}$	5,31798(14)	5,4309(2)
$c, \text{Å}$	9,7806(7)	9,7834(4)
$\beta, ^\circ$	127,014(6)	126,995(2)
$V, \text{Å}^3$	489,73(4)	503,09(3)
Дроз., $\text{Мг} \cdot \text{м}^{-3}$	2,478	3,287
Джерело випромінювання / дожина хвилі, Å	$\text{CuK}\alpha / \lambda = 1,54184$	
$\mu, \text{мм}^{-1}$	3,913	3,364
Форма зразка та розмір, мм	Плаский прямокутник, $20 \times 10 \times 1$	
Крок сканування $2\theta, ^\circ$	0,02	
Інтервал сканування по $2\theta, ^\circ$	5–90	
R_p	0,0554	0,0932
R_{wp}	0,0682	0,1316
R_{exp}	0,0273	0,0356
R_B	0,0451	0,0562
R_F	0,0630	0,0584

Продовження таблиці 3.3

Число точок рентгенограми	4251	5001
Число параметрів для уточнення	10	13
Число спостережених відбивань	394	699
Середній розмір кристалітів, Å	639	306
мінімальний (площина)	448 (2 1 0)	120 (1 1 1)
максимальний (площина)	1060 (1 0 1)	1179 (0 0 2)
Середня мікронапруга, %%	537	17
мінімальна (площина)	6 (1 0 2)	
максимальна (площина)	88 (-3 1 1)	

За відсутності підтвердження існування поліморфних модифікацій для дигідратів оксалатів кобальту(II) та нікелю(II), отримана модель структури дозволяє проводити уточнення з урахуванням мікрокристалічних характеристик. Слід зазначити, що отримані сполуки мають нанокристалічні розміри (від 30 до 100 нм). Тому отримані таким способом прекурсори мають широкий спектр застосування.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

Доведено існування дигідрату оксалату марганцю(II) у трьох поліморфних модифікаціях. Структура всіх трьох побудована з одновимірних метал-оксалатних ланцюгів, в яких оксалат-іон слугує біс-бідентатним лігандом, а молекули води займають аксіальні позиції навколо атомів металу, довершуючи їх координацію до октаедричної. Відмінності між поліморфами полягають у тому, що в α' - та α'' -модифікаціях метал-оксалатні ланцюги розташовані по-різному відносно елементів симетрії комірки, а в β -модифікації взаємне розташування таке ж, як у ромбічній β -модифікації $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, але, на відміну від останньої, $\beta\text{-MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ є моноклінною.

Встановлено, що порошкові зразки, на відміну від монокристальних, є розупорядкованими. Запропоновано і апробовано алгоритм урахування розупорядкування у вигляді, прийнятному для використання в методі Рітвельда. Виявлено, що розупорядкування в досліджених дигідратах полягає в зміщенні деякої частини метал-оксалатних ланцюгів на дискретний вектор вздовж кристалографічної осі y . Використання двофазної моделі замість розупорядкування також дає прийнятні результати, хоча двофазну модель можна застосовувати лише коли структура обох фаз відома.

Результати Розділу 3 представлені в роботах.^{116-118,122}

РОЗДІЛ 4. СТРУКТУРА БЕЗВОДНИХ ОКСАЛАТІВ Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} та ФОРМІАТУ СРІБЛА(I)

Безводні оксалати є проміжним продуктом термолізу гідратів. За відсутності надійних структурних даних безводні оксалати та форміати також потребують детального структурного вивчення або перегляду відомих не достовірних даних, якщо врахувати, що саме з них утворюються кінцеві продукти термолізу – оксиди або метали.

4.1 γ -Модифікація безводних оксалатів

Відповідно до даних термогравіметричного дослідження для $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ та $CdC_2O_4 \cdot 3H_2O$, існує досить протяжна сходинка на кривій ТГ, що свідчить про стабільність існування безводного продукту – MnC_2O_4 (483–513 К) та CdC_2O_4 (413–533 К). Для дослідження безводного продукту термолізу було обрано температуру 483 К для MnC_2O_4 та 453 К для CdC_2O_4 , при якій зразок $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ та $CdC_2O_4 \cdot 3H_2O$ відповідно витримували на протязі 20 хвилин. Після досягнення кімнатної температури отриманого зразка (Рис. 4.1), був використаний метод визначення структури за даними порошкової рентгенограми.^{123–129}

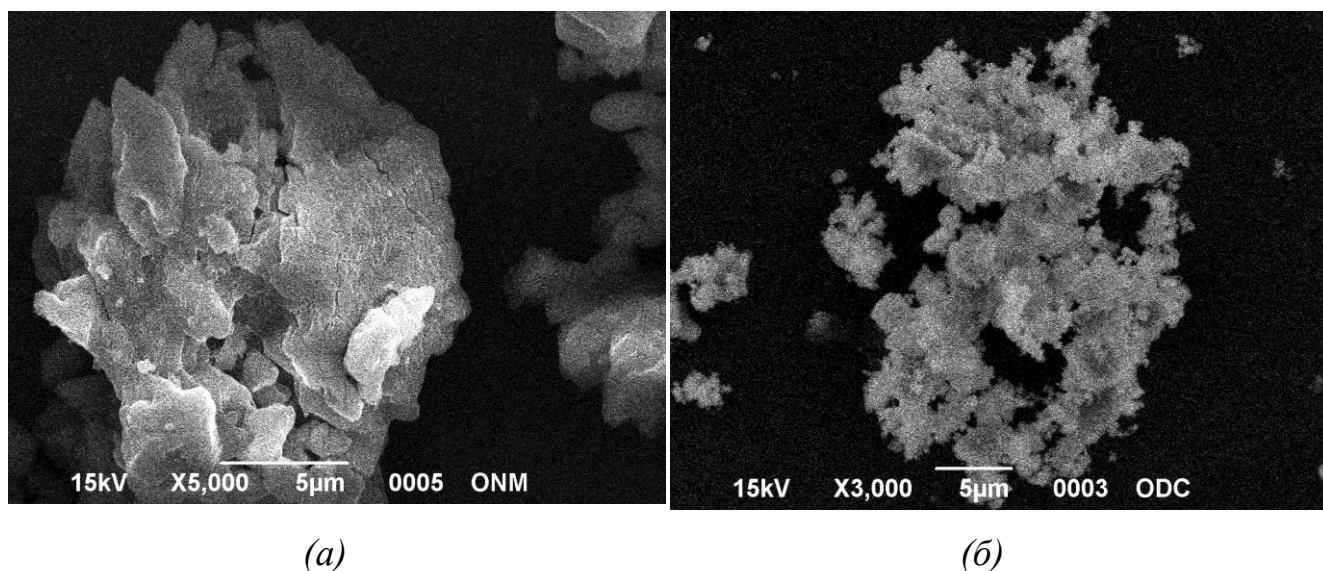


Рис. 4.1 РЕМ зображення (а) MnC_2O_4 , отриманого при температурі 483 К, (б) CdC_2O_4 при температурі 453 К.

Для даних сполук були отримані дифрактограми що показані на Рис. 4.2. Порівняння дифракційних картин свідчить про ізоструктурність безводних оксалатів марганцю(II) та кадмію(II).

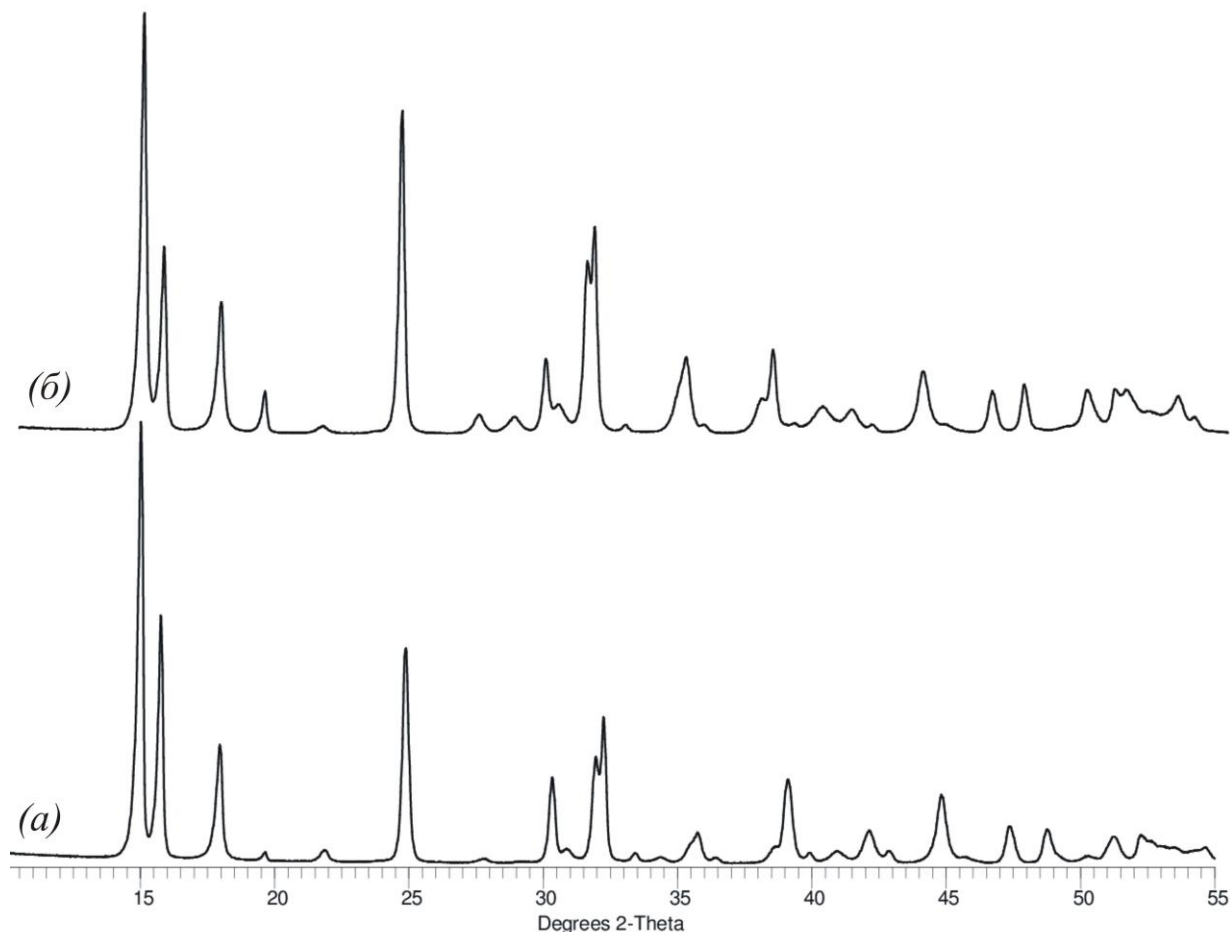


Рис. 4.2 Порівняння дифрактограм для (а) MnC_2O_4 (б) CdC_2O_4 .

Для проведення розшифрування структури за порошковими даними для початку була обрана дифрактограма від MnC_2O_4 . Аналіз порошкової дифракційної картини, індексуванням піків на рентгенограмі за програмами TREOR90, ITO та DICVOL06, і показав, що зразок належить до ромбічної сингонії, при цьому просторова група однозначно не може бути визначена, за систематичними погасаннями можливі групи $R\bar{3}m$, $R\bar{3}m2_1$ та $P2_1$. Для вирішення структури за програмою FOX була обрана просторова група $P112_1$, для уникнення проблем з положенням атомів в спеціальних позиціях. Розрахунок дифракційної картини за отриманою моделлю структури в

рамках просторових груп $Pmn2_1$ та $P2na$, призвело до значних спотворень геометрії оксалатних іонів (скорочення довжини зв'язку C–C і C=O і непланарність фрагментів C_2O_4) та наявність сильних кореляцій між атомними координатами протягом уточнення дифракційної картини. Ця ситуація є типовою, якщо симетрія занижена. При зміні просторової групи на $Pmna$, планарність обох оксалатних груп зберігалася, але спостерігалось скорочення довжини зв'язків C–C і C–O, що свідчило про наявність розупорядкованості оксалат-іонів, розупорядкованими виявилися обидва оксалат-іони (Рис. 4.3 (а)).

Остаточне уточнення дифракційної картини MnC_2O_4 за методом Рітвельда зі знайденою моделлю розупорядкованої структури з використанням геометричних обмежень для довжин зв'язків та валентних кутів, повністю задовольнило співвідношення між спостереженою та обчисленою дифракційною картиною (Рис. 4.4 (а)).

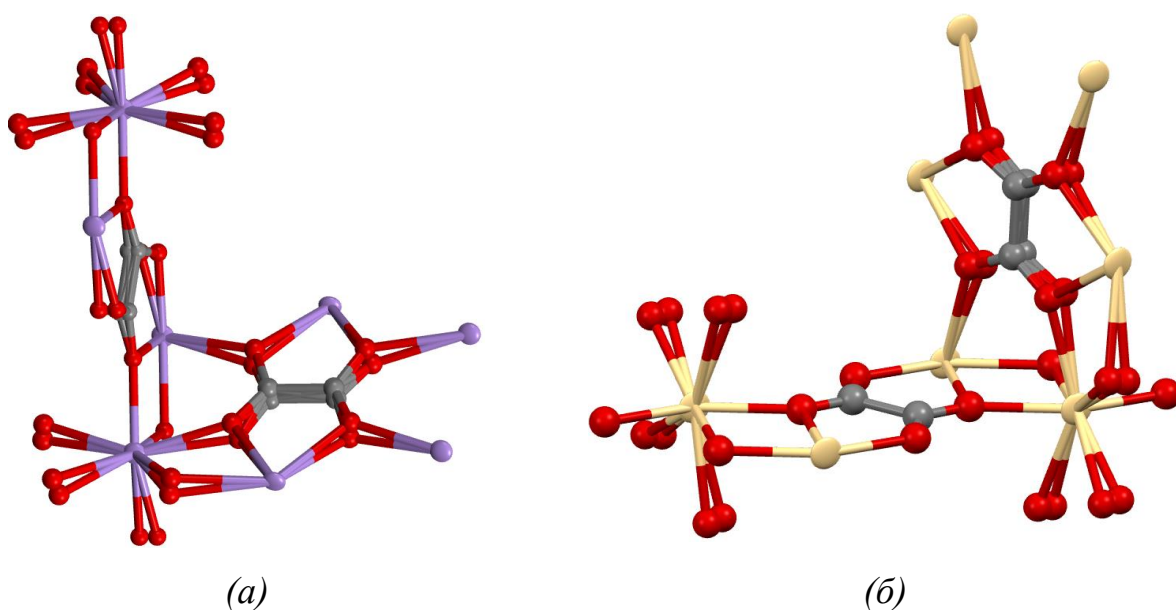
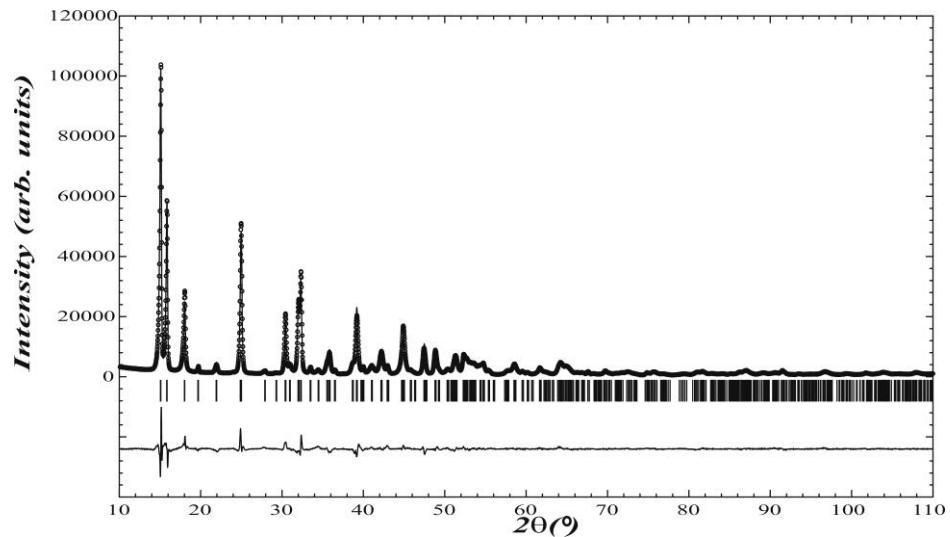


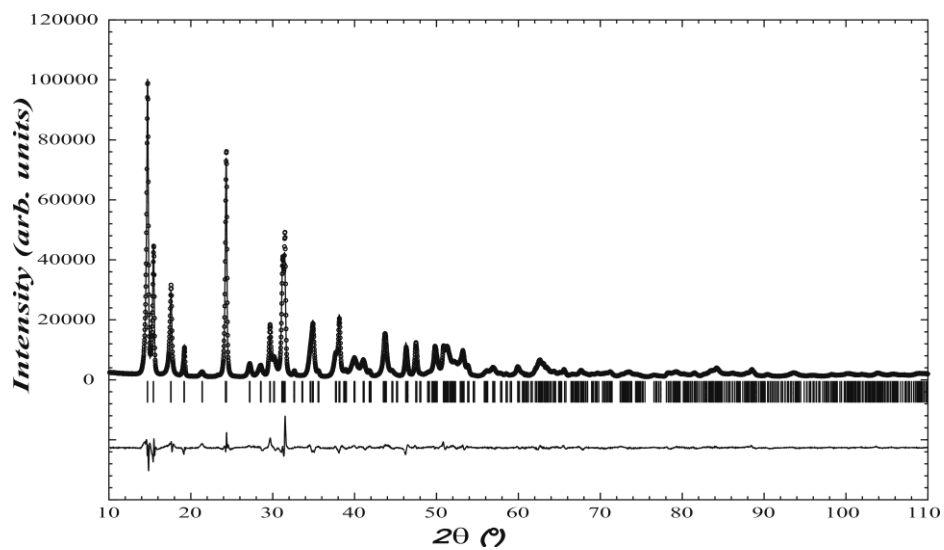
Рис. 4.3 Схема розупорядкування оксалат-іонів для (а) MnC_2O_4 , (б) CdC_2O_4 .

За аналогічною схемою було зроблено розшифрування дифракційної картини отриманої від зразка CdC_2O_4 результати показали, що зразок є ізоструктурним MnC_2O_4 . За результатами розрахунків за методом Рітвельда

також була встановлена наявність розупорядкованості в структурі, хоч і в менші мірі ніж для MnC_2O_4 , а саме розупорядкованим є лиш оксалат-іон, що знаходиться на осі другого порядку (Рис. 4.3 (б)). Розрахунки за методом Рітвельда з використанням моделі структури з одним неупорядкованим оксалат-іоном, дало цілком задовільні результати (Рис. 4.4 (б)).



(a)



(б)

Рис. 4.4 Остаточна картина уточнення за методом Рітвельда для (а) γ - MnC_2O_4 та (б) γ - CdC_2O_4 .

Результати розрахунків з урахуванням та без урахування розупорядкованості в знайдених структурах представлені в Табл. 4.1.

Таблиця 4.1

**Показники достовірності розрахунків за методом Рітвельда для
упорядкованої та розупорядкованої моделі структури γ -M(II)C₂O₄**

	γ -MnC ₂ O ₄		γ -CdC ₂ O ₄	
	упорядкована	розупорядкована	упорядкована	розупорядкована
R_p	0.112	0.073	0.071	0.067
R_{wp}	0.146	0.095	0.094	0.090
R_{Bragg}	0.105	0.048	0.052	0.043
χ^2	59.39	25.200	32.81	29.812

Отримана кристалічна структура безводного оксалату MC₂O₄, вирішена з порошкової дифрактограми не належить до модифікацій, описаних раніше, тому нами запропоновано виділити дану поліморфну модифікацію як γ -MC₂O₄. Основні кристалографічні характеристики представлені в Табл. 4.2, координати атомів та геометричні характеристики Табл. Б7–Б10 Додаток Б.

Таблиця 4.2

**Кристалографічні дані для γ -модифікації безводних оксалатів Mn та Cd
отримані після уточнення за методом Рітвельда**

	γ -MnC ₂ O ₄	γ -CdC ₂ O ₄
Mr	142,96	200,42
Сингонія / Пр. гр.	Ромбічна / <i>Rtma</i>	
a , Å	7,13326(13)	7,32170(13)
b , Å	5,87862(12)	6,02314(13)
c , Å	9,01872(15)	9,25451(16)
V , Å ³	378,188(12)	408,120(14)
$D_{роз.}$, Мг·м ⁻³	2,511	3,262
Джерело випромінювання / довжина хвилі, Å	CuK α / λ = 1,54184	
μ , мм ⁻¹	27,495	42,043

Продовження таблиці 4.2

Форма зразка та розмір, мм	Плаский прямокутник 20×10×1	
Крок сканування 2θ , °	0,02	
Інтервал сканування по 2θ , °	10–110	
Функція профілю	Псевдо-Фойт, модель Томсона-Кокса-Гастінгса	
Функція фону	Поліном Чебишева ($N=18$)	
Функція асиметрії	Берар-Бальдіноці	
R_p	0,0736	0,0674
R_{wp}	0,0954	0,0904
R_{exp}	0,0188	0,0164
R_B	0,0470	0,0440
R_F	0,0273	0,0296
Число точок рентгенограми	5001	5002
Число параметрів для уточнення	52	56
Число обмежень	26	20
Число спостережених відбивань	536	575

Атом металу в структурі γ - MC_2O_4 координований сімома атомами кисню, що належать до п'яти оксалат-іонів, $KЧ=7$. Три оксалат-іони координовані через один атом кисню та два інших через два атоми кисню як хелатні ліганди. Координація атома металу показана на Рис. 4.5. Атом металу знаходиться в спеціальному положенні на площині дзеркального відбиття оксалат-іони також знаходяться в спеціальному положенні: один розташований на площині дзеркального відбиття, інший – на осі другого порядку в центрі симетрії, тому зв'язок С–С майже збігається з цією віссю і власна симетрія оксалат іону є $2/m$.

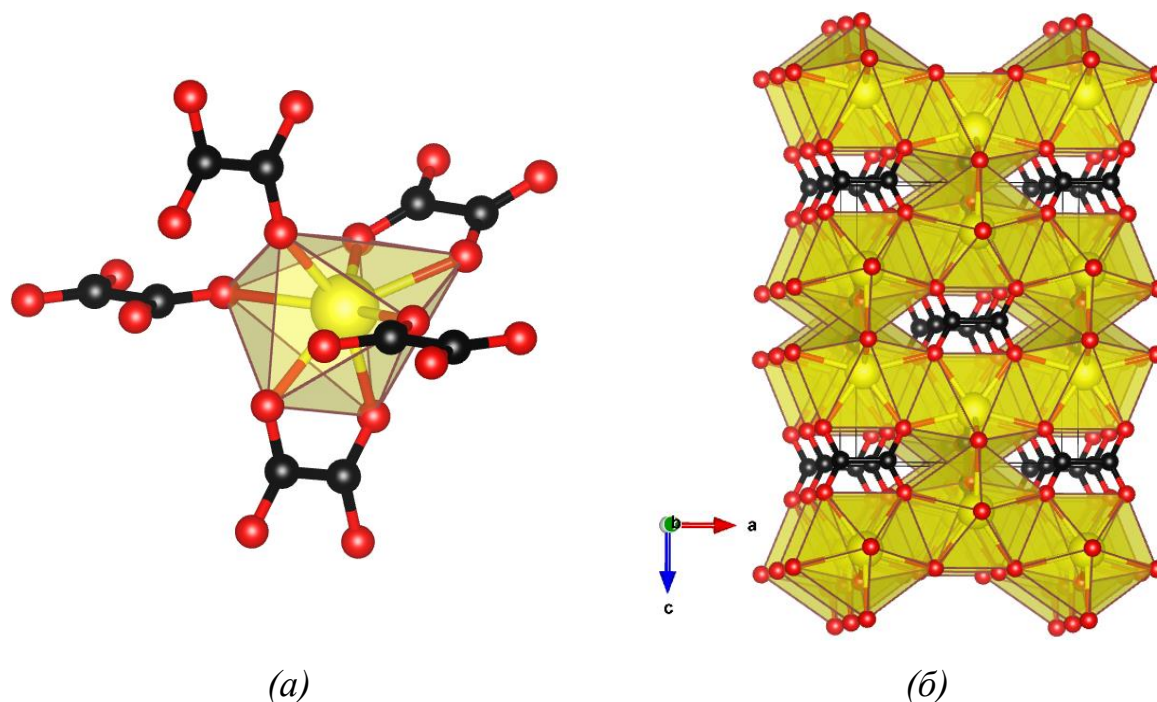


Рис. 4.5 Кристалічна структура γ - MC_2O_4 (а) координація атома металу оксалатними групами (б) кристалічна упаковка в структурі (для прикладу взята структура γ - CdC_2O_4).

Цікаво порівняти наші результати з опублікованою структурою $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$, просторова група $Pbcn$.⁴⁵ Координація в цій структурі аналогічна γ - MnC_2O_4 , але атом металу та оксалат-іони знаходяться в загальних положеннях та порожнини частково заповнені молекулами води, що знаходяться в спеціальних позиціях на осі другого порядку. Прогнозована дифракційна картина для $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ подібна до порошкової дифракційної картини γ - MnC_2O_4 , але виявляє істотні відмінності в інтенсивності слабких дифракційних ліній, і тому експериментальна дифракційна картина для MnC_2O_4 не може бути належним чином обчислена за методом Рітвельда з використанням структурної моделі $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$. Крім того, слід зазначити, що крива ТГ для $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Рис. 2.1(а)) свідчить про втрату двох молекул води при нагріванні до 533 К, при цьому не спостерігається додаткова стадія, яка відповідає частковій або

багатостадійній втраті води. Це дозволяє нам стверджувати, що $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ не може бути отриманий під час термічного розкладання $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Імовірно, $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ можна розглядати як додатковий прекурсор для отримання безводного оксалату марганцю(II).

Для безводного оксалату кадмію(II) відомо про існування β -модифікації,⁵⁸ що отримана гідротермальним способом, де атом кадмію координований шістьма атомами кисню, та знаходиться в центрі симетрії, координаційний поліедр – викривлений октаедр з Cd–O зв'язками 2,242–2,346 Å, що формують гофровані ланцюги, з'єднані між собою плоскими оксалатними групами, розташованих у діагональних площинах (110) та (Рис. 4.6). Структура $\beta\text{-CdC}_2\text{O}_4$ є щільноупакованою, розрахована густина $D_{\text{роз.}}=4,079 \text{ Мг}\cdot\text{м}^{-3}$, в той час як знайдена нами модифікація $\gamma\text{-CdC}_2\text{O}_4$, де атом кадмію семикоординований та розрахована густина $D_{\text{роз.}}=3,262 \text{ Мг}\cdot\text{м}^{-3}$. Неабияка різниця в значеннях густини свідчить про те, що γ -модифікація характеризується нещільною упаковкою.

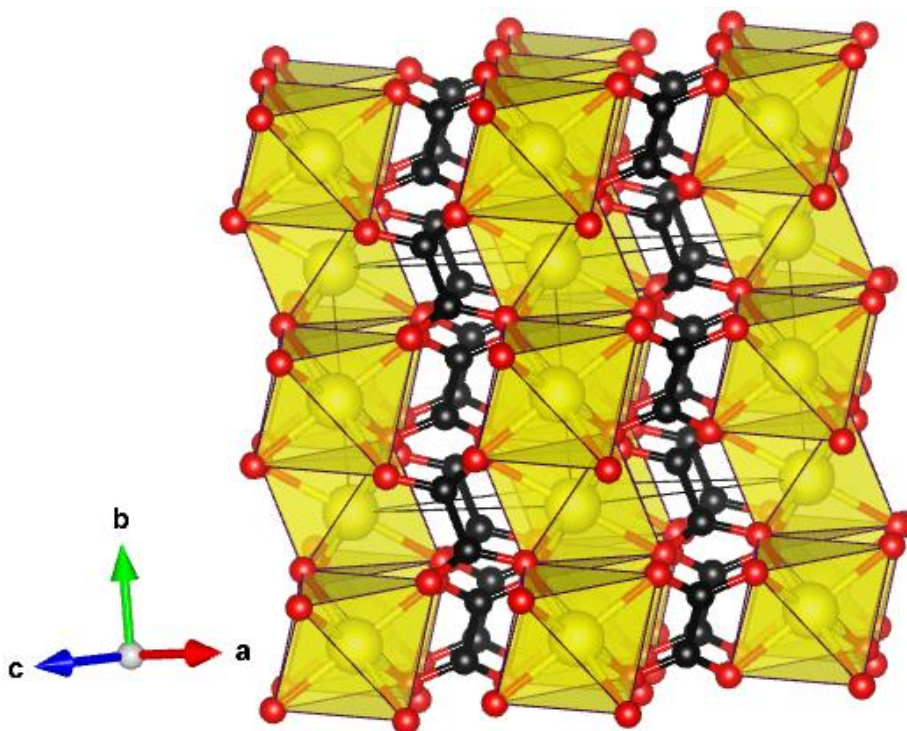


Рис. 4.6 Кристалічна структура $\beta\text{-CdC}_2\text{O}_4$ за даними роботи.⁵⁸

Рис. 4.7 демонструє кристалічну структуру γ -CdC₂O₄ з урахуванням Ван-дер-Ваальсових радіусів атомів, що дає можливість спостерігати наявність порожнин у напрямках [101] та [001], що є причиною мікродеформацій у структурі, які було виявлено в процесі уточнення дифракційної картини за Рітвельдом. Можна припустити, що ці мікродеформації пов'язані з розупорядкуванням у структурі.

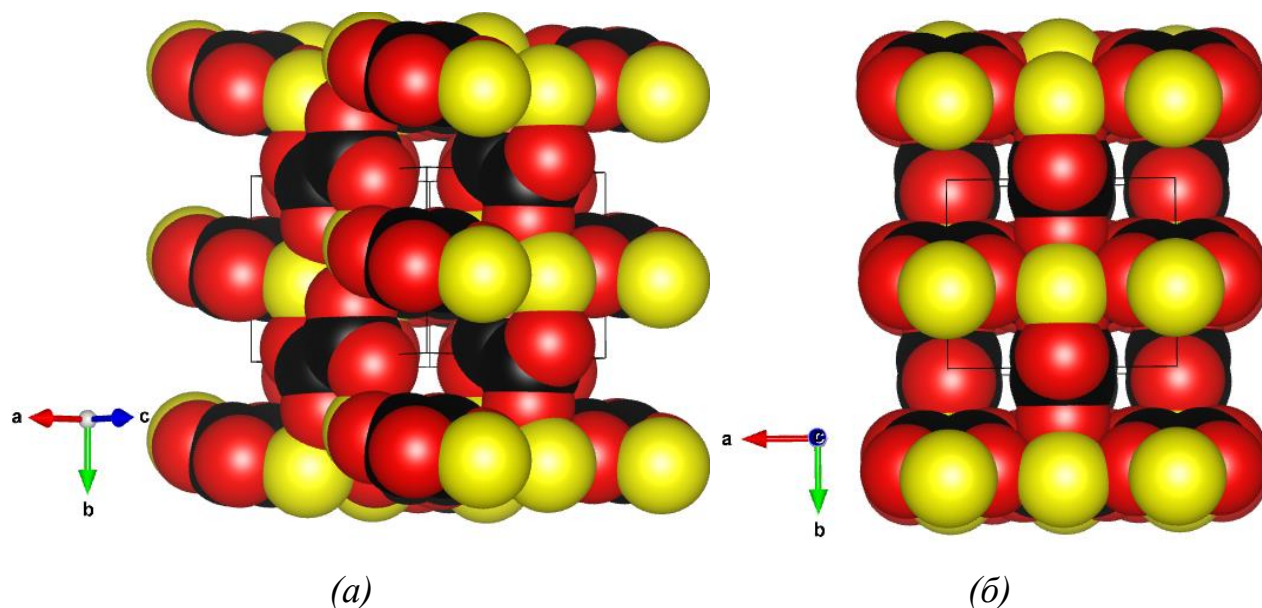


Рис. 4.7 Кристалічне упакування структури γ -модифікації, що демонструє присутність порожнин в напрямку (а) [101] та (б) [001]. Атом металу показано жовтим кольором, атом вуглецю – чорним, атом кисню – червоним. Атоми окреслені Ван-дер-Ваальсовими радіусами.

Знайдена нами структура γ -модифікації істотно відрізняється від опублікованих α - та β -модифікацій безводних оксалатів перехідних металів, тому що розупорядковані α - та впорядковані β -оксалати є щільно упакованими. Особливостями γ -модифікації є розупорядкованість та наявність порожнин в осевих та діагональних напрямках, що приводить до зниження значень густини для γ -модифікації порівняно з α - та β -модифікаціями. Цей факт дозволяє припустити, що γ -модифікація є метастабільною, і спонтанний фазовий перехід $\gamma \rightarrow \beta$ або $\gamma \rightarrow \alpha$ є можливим.

Кондрашов та ін.⁵⁷ вивчали продукти термічного розщеплення гідратів MC_2O_4 , використовуючи як чисту речовину так із прогріванням отриманого безводного продукту зі щавлевою кислотою. Встановили, що CuC_2O_4 та ZnC_2O_4 можуть бути отримані як в α -, так і в β -модифікаціях, тоді як оксалати Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} утворюються лише в β -модифікації. Структура β - ZnC_2O_4 у цій роботі була вирішена лише приблизно за даними порошкової дифракції і не уточнена. Жену (Jeanneau et al.)⁵⁸ визначили структуру β - CdC_2O_4 монокристальним методом, отриманого при гідротермальному синтезі з водного розчину. Обидві структури є подібними, і тільки вони є описаними структурами для безводних оксалатів перехідних металів, що належать до β -модифікації. Автори зазначили,⁵⁸ що структура β - CdC_2O_4 відрізняється від структури, отриманої в результаті термічного розкладання тригідрату оксалату кадмію(II). Крім того, Богданов та ін.⁵⁹ виявили, що термічне розкладання дигідратів оксалату перехідних металів у присутності надмірної кількості щавлевої кислоти (або нагрівання безводних оксалатів з надлишком $H_2C_2O_4$) може спричинити фазові переходи $\alpha \rightarrow \beta$ або $\beta \rightarrow \alpha$. Для перевірки стабільності γ - CdC_2O_4 та можливості фазових переходів, ми провели додаткові експерименти та уточнення дифрактограм від отриманих зразків за методом Рітвельда:

- (а) вплив високого тиску на γ - CdC_2O_4 ;
- (б) дослідження продукту гідротермального синтезу CdC_2O_4 ;
- (в) нагрів γ - CdC_2O_4 з надлишком $H_2C_2O_4$;
- (г) дослідження γ - CdC_2O_4 зістареного природним шляхом.

Результати цього дослідження наведені в Табл. 4.3.

Таблиця 4.3

Взаємні переходи між модифікаціями для γ -CdC₂O₄

Метод	Фаза	Просторова група	Параметри елементарної комірки, Å, °	Склад, %
(a)	γ -CdC ₂ O ₄	<i>Pmna</i>	a=7.3384(2) b=6.0341(3) c=9.2657(4)	100
(б)	γ -CdC ₂ O ₄	<i>Pmna</i>	a=7.3444(13) b=5.9697(11) c=9.2193(17)	1.5(4)
	β -CdC ₂ O ₄	<i>P2₁/n</i>	a=5.8310(3) b=5.2378(2) c=5.8139(2) β =113.850(2)	98(3)
	CdO	<i>Fm-3m</i>	a=4.70418	0.18(2)
(в)	γ -CdC ₂ O ₄	<i>Pmna</i>	a=7.3380(6) b=6.0214(4) c=9.2580(7)	14.9(7)
	β -CdC ₂ O ₄	<i>P2₁/n</i>	a=5.8188(4) b=5.2498(2) c=5.8227(3) β =113.79(2)	85(3)
(г)	γ -CdC ₂ O ₄	<i>Pmna</i>	a=7.3388(3) b=6.0160(4) c=9.2694(9)	41.5(1.3)
	β -CdC ₂ O ₄	<i>P2₁/n</i>	a=5.8375(3) b=5.2495(1) c=5.8326(2) β =113.828(2)	58.5(1.7)

Очевидно, що швидкий фазовий перехід $\gamma \rightarrow \beta$ відбувається лише при нагріванні γ -CdC₂O₄ з надмірною кількістю щавлевої кислоти. Також цей перехід проходить повільно під час природного старіння γ -CdC₂O₄. Цікавим є той факт, що продукт гідротермального синтезу, виконаний нами за умов,

описаних у роботі,⁵⁸ містить не тільки фазу β - CdC_2O_4 , а й домішки оксиду кадмію(II) та γ - CdC_2O_4 . Також очевидно, що тиск 980,7 МПа не провокує фазових переходів $\gamma \rightarrow \beta$.

На Рис. 4.8 представлено результати уточнення за методом Рітвельда зразку γ - CdC_2O_4 , що зістарений природнім шляхом.

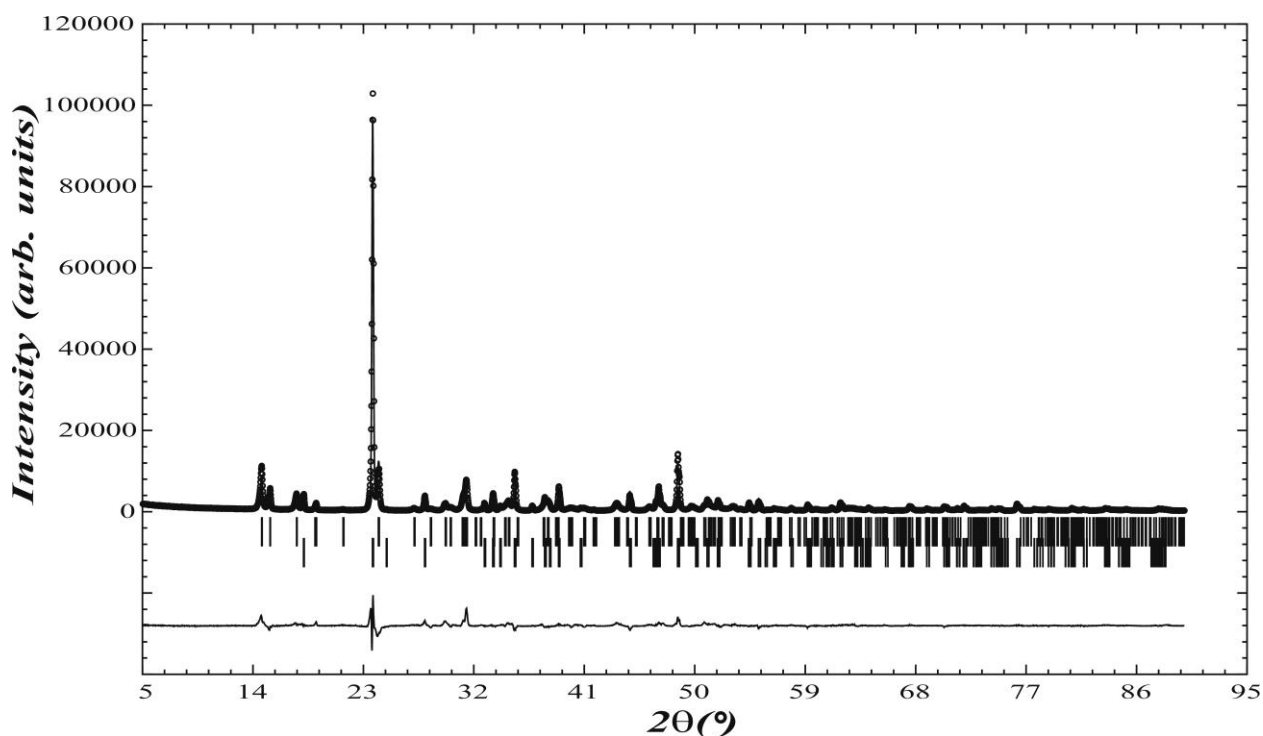


Рис. 4.8 Остаточна картина уточнення за методом Рітвельда для зразка (2).

4.2 Температурне дослідження *in situ* $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Для більш детального розуміння походження процесів, що відбуваються під час нагрівання дигідратів оксалатів марганцю(II), кобальту(II) та нікелю(II), було проведене високотемпературне рентгенографування *in situ*. За отриманими даними для $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ можна прослідкувати стадії термолізу (Рис. 4.9).

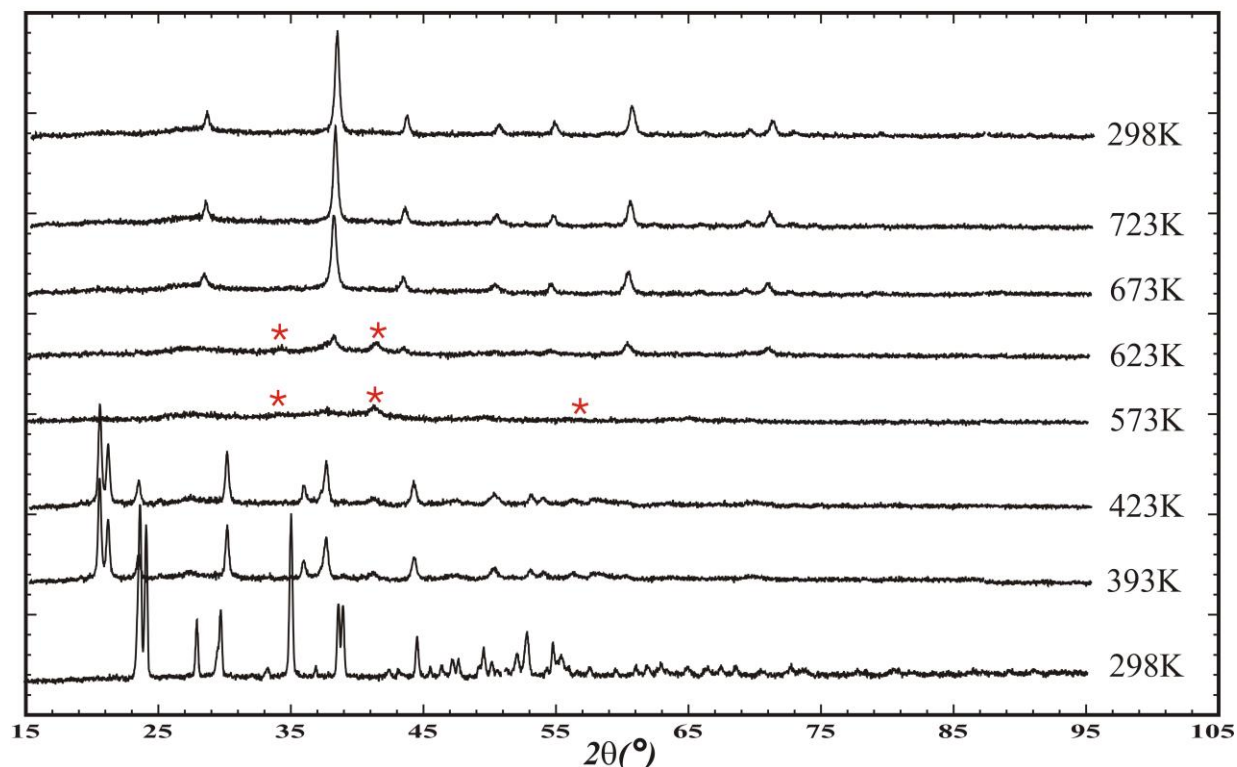
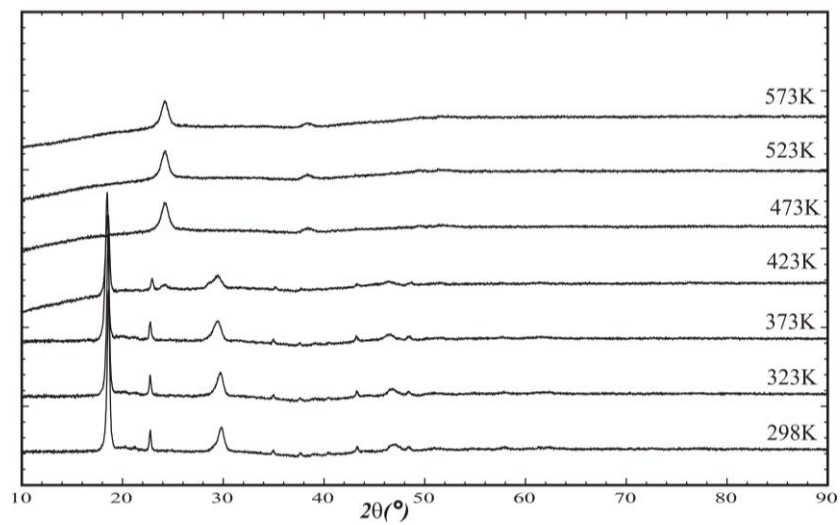


Рис. 4.9 Рентгенівські дифракційні картини при нагріванні $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Положення ліній MnO відмічені (*).

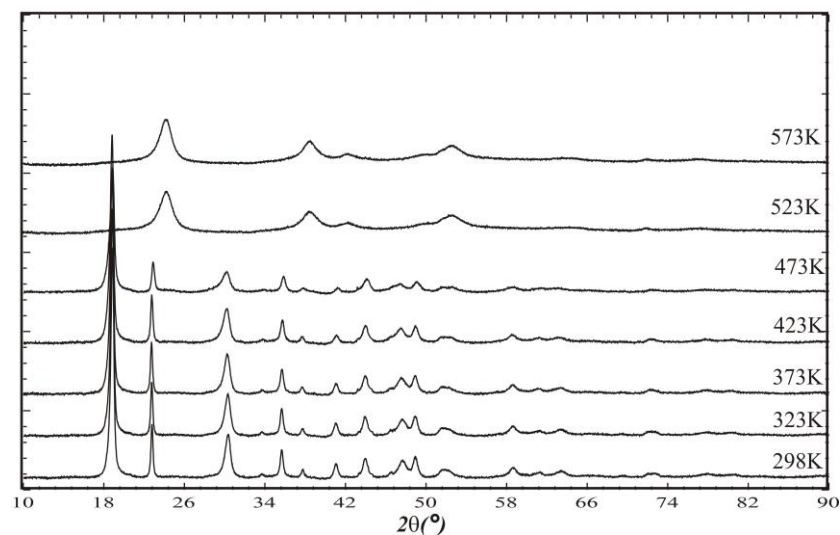
Спочатку $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, що нагрівається до 393 К, проходить стадію дегідратації. Безводний продукт спостерігається також при 423 К. Подальше нагрівання призводить до розкладання цього продукту та утворення аморфної оксидної системи (573 К). Дифракційна картина при 623 К виявляє слабкі лінії MnO та Mn_2O_3 . Наступна рентгенограма (673 К) показує, що інтенсивності ліній MnO зменшуються, а лінії Mn_2O_3 збільшуються. Очевидно, що вихідним продуктом термічного розкладання є аморфний MnO , нагрівання якого на повітрі призводить до його перетворення в Mn_2O_3 , і при подальшому нагріванні зразка (673 К і 723 К) протікає процес рекристалізації. Після охолодження до кімнатної температури, дифракційна картина відповідає чистій фазі Mn_2O_3 , що є ідентичний продукту, отриманому при дослідженні ДТА-ТГ способом.

Дослідження $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Рис. 4.10 (а),(б)) показали, що при нагріві фаза дигідрату існує до температури 423 К для $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

та 473 К для $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, з помітним поступовим уширенням ліній на дифрактограмах по мірі нагріву. Наступна стадія – утворення безводного продукту, 473 К для $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та 523 К для $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. За фазовим аналізом положення ліній співпадали з відомою β -модифікацією. Для розуміння природи ефекту уширення ліній для серії рентгенограм від $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ були проведені розрахунки кожної отриманої дифракційної картини за методом Рітвельда.



(a)



(б)

Рис. 4.10 Рентгенівські дифракційні картини при нагріванні (а) $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (б) $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Результати уточнення за Рітвельдом для $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ з використанням розупорядкованої моделі (описаної раніше для $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) наведені в Табл. 4.3. Як видно, спостережені зміщення ліній обумовлені тепловим уширенням, причому для $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $\beta\text{-NiC}_2\text{O}_4$ розмір параметру a є найбільш чутливим до зміни температури, що відповідає збільшенню проміжків між ланцюгами в структурах. Отримане уширення ліній для $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ обумовлено зростанням мікронапруги в структурі перед стадією розкладання, тоді як розмірний ефект не спостерігається, оскільки середній розмір кристалітів істотно не відрізняється. В той час як утворений зразок $\beta\text{-NiC}_2\text{O}_4$ можна розглядати як нанокристалічний, для якого спостережене уширення ліній зумовлене лише розмірним ефектом.

Таблиця 4.4

Температурна залежність *in situ* для $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $\beta\text{-NiC}_2\text{O}_4$ при нагріванні.

Т, К	Параметри елементарної комірки					Розмір, Å	Напруга, %%
	a , Å	b , Å	c , Å	β , °	V , Å ³		
	$\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Пр.гр. $C2/c$)						
298	11,8067(8)	5,3192(2)	9,7793(13)	127,023(9)	490,34(7)	551	93
323	11,8137(9)	5,3186(3)	9,7750(12)	126,926(8)	490,99(8)	534	103
373	11,8333(10)	5,3145(3)	9,7785(11)	126,904(6)	491,74(7)	512	106
423	11,8769(11)	5,3121(3)	9,8359(15)	127,355(10)	493,28(9)	514	114
473	11,9489(19)	5,3087(5)	9,852(2)	127,680(11)	494,60(13)	553	141
	$\beta\text{-NiC}_2\text{O}_4$ (Пр.гр. $P2_1/n$)						
523	5,8700(17)	5,1147(19)	5,2539(6)	117,967(15)	139,32(7)	102	154
573	5,8932(18)	5,1107(16)	5,2463(5)	117,569(19)	140,07(6)	92	154

4.3 β -Модифікація безводних оксалатів

За результатами високотемпературного дослідження була визначена точна область існування безводного продукту для $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. За фазовим аналізом положення ліній співпадали з відомою β -модифікацією. Так як $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4$ та $\beta\text{-NiC}_2\text{O}_4$ не відомі з літератури, було проведено нагрів відповідних дигідратів ($\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 523К, $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 453 К) для отримання зразка для дослідження.

Дифрактограми отриманих зразків є подібними до моделей для $\beta\text{-ZnC}_2\text{O}_4$ та $\beta\text{-CdC}_2\text{O}_4$,^{57,58} але деякі відбиття, що спостерігалися для останніх солей, були відсутніми для $\beta\text{-NiC}_2\text{O}_4$ (Рис. 4.11) та $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4$. Передбачалося, що це може бути спричинено, насамперед, розупорядкованістю структури $\beta\text{-MC}_2\text{O}_4$.

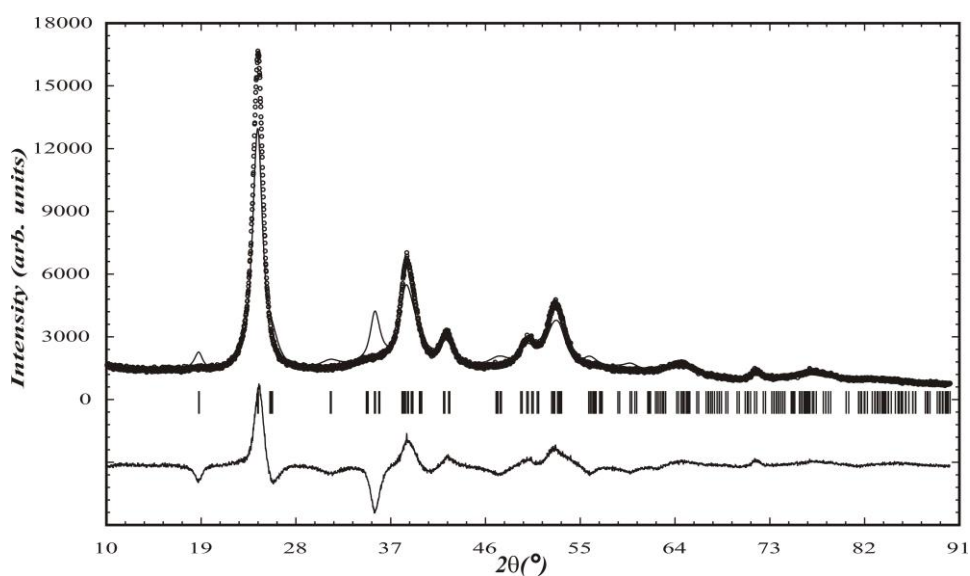


Рис. 4.11 Остаточна картина уточнення за методом Рітвельда для NiC_2O_4 упорядкована структурна модель для β -модифікації.

Перебудова структури $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ до NiC_2O_4 відбувається в температурному діапазоні, в якому дифузія цілих молекул NiC_2O_4 через решітку може бути перешкоджена, тому початкова розупорядкованість, що спостерігається в $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, має зберігатися в структурі $\beta\text{-NiC}_2\text{O}_4$. Щоб перевірити це припущення, модель розупорядкованості, яка

використовується для $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, була застосована для уточнення структури $\beta\text{-NiC}_2\text{O}_4$. Результати уточнення за Рітвельдом показані на Рис. 4.11 та Рис. 4.12, що демонструють різницю розрахунків з використанням розупорядкованої та упорядкованої структурної моделі.

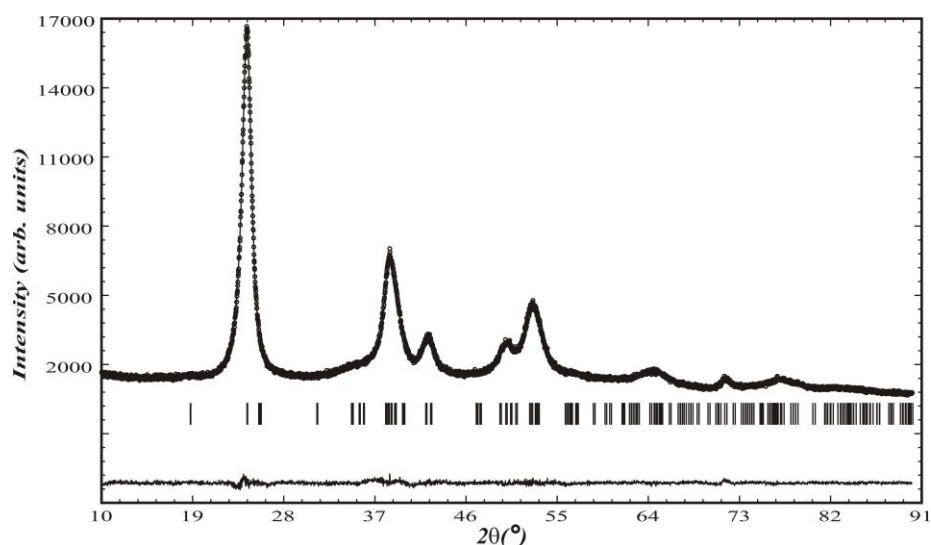


Рис. 4.12 Остаточна картина уточнення за методом Рітвельда для NiC_2O_4 з використанням розупорядкованості структурної моделі для β -модифікації.

Вектор зміщення у структурі $\beta\text{-NiC}_2\text{O}_4$, отриманий з уточнення за методом Рітвельда, є $(0,0,1/2)$, а частина зміщених атомів становить 0,428 (Рис. 4.13).

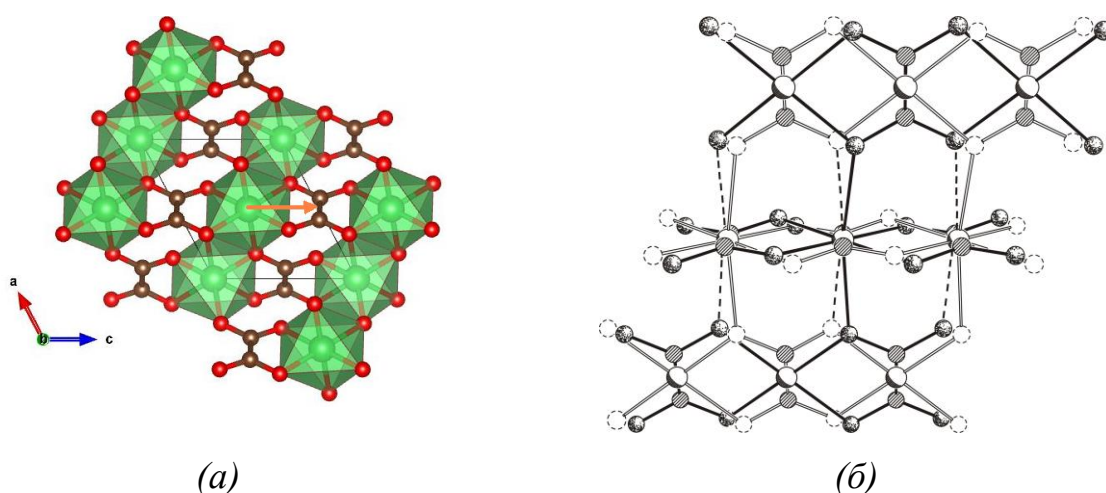


Рис. 4.13 (а) Кристалічна упаковка структури $\beta\text{-NiC}_2\text{O}_4$ (стрілка вказує на вектор розупорядкованості), (б) Збереження октаедричної координації атомів нікелю при розупорядкуванні.

Автори стверджують,⁵⁹ що β -модифікація безводних оксалатів перехідних металів характеризується упорядкованою структурою, тоді як α -модифікація є розупорядкованою і передбачається, що належить до ромбічної сингонії. Отже, отримані нами результати підтверджують, що β -модифікація також може бути розупорядкованою. Подібно до мережі водневих зв'язків в $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, що обговорювалася вище, одномірне зміщення ланцюгів нікель-оксалат зберігає октаедричну координацію атомів Ni: "зміщені" атоми можуть координувати "упорядковані" атоми кисню оксалат-іону і навпаки (Рис. 4.13(б)). Також слід зазначити, що порошковий зразок β - NiC_2O_4 має анізотропне уширення ліній через розмірний ефект і помітні мікродеформації. За подібною схемою були зроблені розрахунки для β - CoC_2O_4 з урахуванням анізотропного уширення ліній, частка зміщених атомів становить для 0,424. Утворені фази є нанокристалічними (β - $\text{NiC}_2\text{O}_4 \sim 90 \text{ \AA}$, β - $\text{CoC}_2\text{O}_4 \sim 50 \text{ \AA}$). Основні кристалографічні характеристики отримані після розрахунків за методом Рітвельда наведені в Табл. 4.5.

Таблиця 4.5

Кристалографічні дані для β - NiC_2O_4 та β - CoC_2O_4 отримані після уточнення за методом Рітвельда

Формула	NiC_2O_4	CoC_2O_4
M_r	146,71	146,95
Сингонія / Пр.гр.	Моноклінна / $P2_1/n$	
$a, \text{ \AA}$	5,8416(13)	5,8759(9)
$b, \text{ \AA}$	5,1649(17)	5,2114(7)
$c, \text{ \AA}$	5,2678(4)	5,3364(5)
$\beta, ^\circ$	117,783(15)	117,255(14)
$V, \text{ \AA}^3$	140,61(6)	145,27(3)
$D_{\text{роз.}}, \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$	3,468	5,8759(9)
Джерело випромінювання / дожина хвилі, \AA	$\text{CuK}\alpha / \lambda = 1,54184$	
$\mu, \text{ мм}^{-1}$	8,763	5,832

Продовження таблиці 4.5

Форма зразка та розмір, мм	Плаский прямокутник, 20×10×1	
Крок сканування 2θ , °	0,02	
Інтервал сканування по 2θ , °	5–90	
R_p	0,0251	0,0322
R_{wp}	0,0327	0,0439
R_{exp}	0,0226	0,0172
R_B	0,0092	0,0154
R_F	0,0092	0,0153
Число точок рентгенограми	4251	3149
Число параметрів для уточнення	18	20
Число обмежень	12	28
Число спостережених відбивань	335	235
Середній розмір кристалітів, Å	75	52
мінімальний (площина)	16 (0 1 0)	18 (0 0 2)
максимальний (площина)	452 (-1 0 3)	134 (1 1 0)
Середня мікронапруга, %%	110	37

4.4 Форміат срібла(I)

Отримані, шляхом обробки порошку карбонату срібла(I) мурашиною кислотою, кристали форміату срібла(I) мають добру огранку та за розмірами досягають 0.5 мм (Рис. 4.14). Ці кристали було використано для монокристалного визначення кристалічної структури, яка, незважаючи на значну кількість публікацій про методи отримання срібла з форміату, досі не була опублікована.

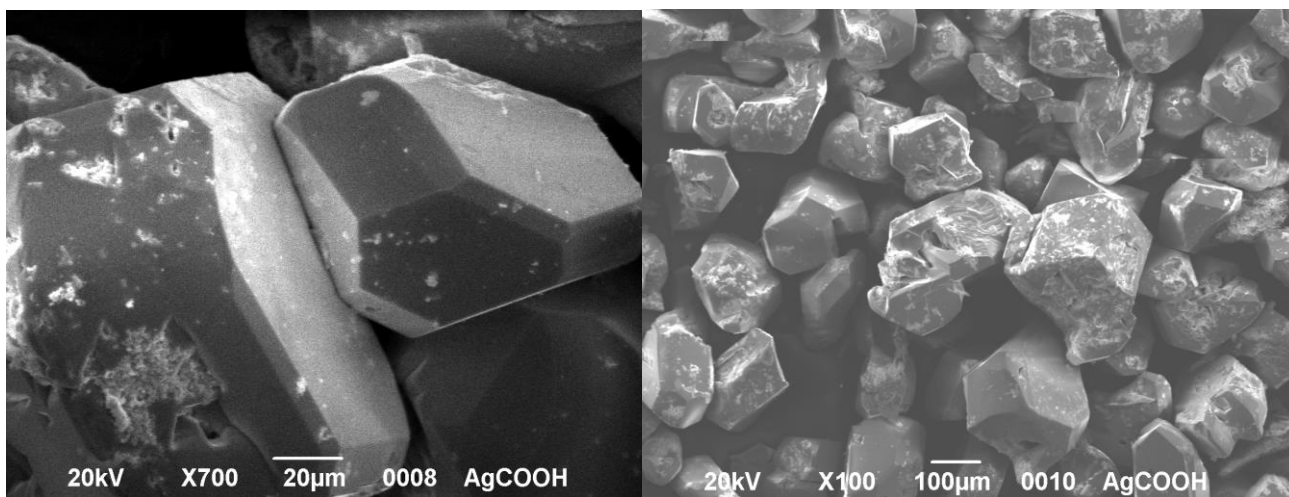


Рис. 4.14 РЕМ знімки кристалів формиату срібла(I) (AgHCO_2).

Головною особливістю структури AgHCO_2 є наявність зв'язку метал-метал ($\text{Ag}-\text{Ag} = 2,919 \text{ \AA}$), що вказує на присутність кластерів Ag_2^{2+} . З літератури відомо, що даний тип взаємодії характеризують як аргентофільну взаємодію ("argentophilic interaction").¹³⁰ Кожен такий кластер оточений шістьма формиат-іонами, та кожен формиат-іон оточений шістьма Ag_2^{2+} кластерами (Рис. 4.15).

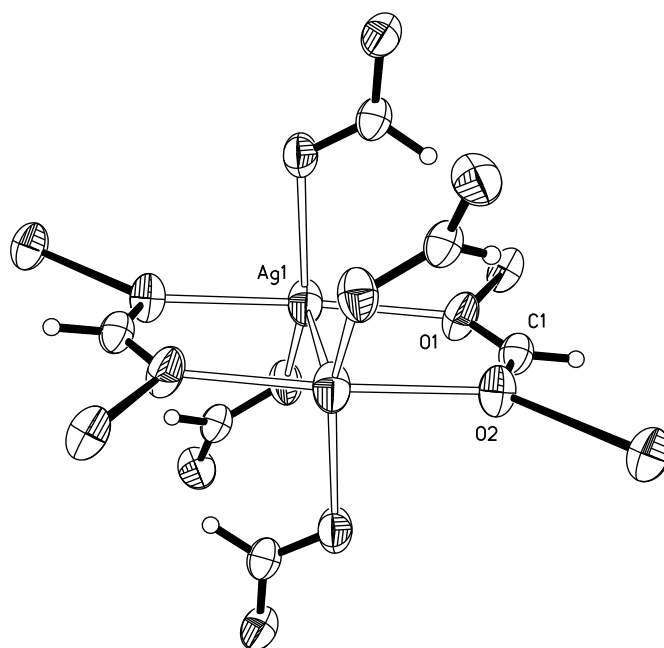


Рис. 4.15 Схема нумерації атомів та теплових еліпсоїдів для AgHCO_2 .
(Симетрично еквівалентні атоми не пронумеровані)

Кожен атом срібла в кластері координується чотирма атомами кисню, що належать до чотирьох формиат-іонів, два з яких є містковими та з'єднуються між атомами того ж Ag-кластера з відстанями Ag–O 2,32 та 2,28 Å. Не задіяні атоми кисню – це ті, що утворюють містки між сусідніми кластерами, для них характерні відстані Ag–O від 2,52 до 2,447 Å.^{131–133} Основні структурні дані представлені в Табл. 4.6, координати атомів та геометричні характеристики наведені в Табл. Б11, Б12 Додаток Б.

В кристалічній структурі формиату срібла(I) утворюється тривимірна полімерна сітка, в якій кластерні пари атомів срібла простягаються уздовж та напрямків (Рис. 4.16), відстань між найближчими атомами срібла сусідніх пар становить 3,421 Å. Таким чином, ланцюги утворюють шар у площині (001), найближча відстань Ag...Ag 3,716 Å спостерігається для ланцюгів, розташованих у суміжних шарах у площині (010). Наявність ланцюгів та шарів у структурі вказує на можливі напрямки дифузії срібла при розпаді AgHCO_2 .

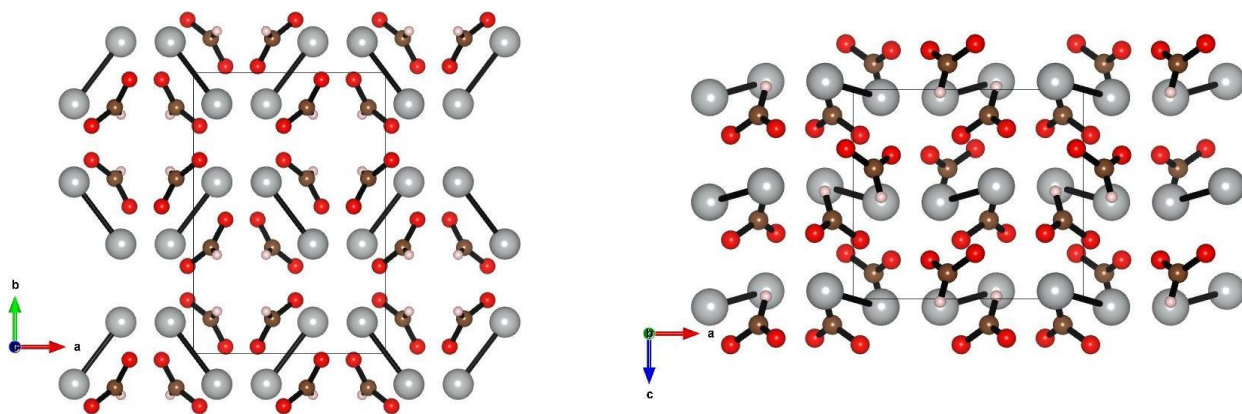


Рис. 4.16 Кристалічна упаковка структури AgHCO_2

Таблиця 4.6

Кристалічні дані для структури AgHCO_2

Mr	152.89
Температура, К	293(2)
Довжина хвилі, Å	0.71073
Сингонія / просторова група	Ромбічна / $Pcsp$

Продовження таблиці 4.6

$a, \text{Å}$	7,1199(5)
$b, \text{Å}$	10,3737(4)
$c, \text{Å}$	6,4701(3)
$V, \text{Å}^3$	477,88(4)
Z	8
$D_{\text{роз}}, \text{Мг}\cdot\text{м}^{-3}$	4,250
Коефіцієнт поглинання, мм^{-1}	8,098
$F(000)$	560
Розмір кристалу, мм	0,14 x 0,12 x 0,09
θ діапазон для збору даних, $^\circ$	3,47 to 36,41
Межі індексів	$-6 \leq h \leq 11, -16 \leq k \leq 16, -10 \leq l \leq 5$
Рефлексів виміряних / спостережених	2224 / 1038 ($R_{\text{int}} = 0,0191$)
Повнота охоплення по 2θ (35°)	95,1 %
Максимальне та мінімальне пропускання	0,5294 and 0,3969
Метод уточнення	Повноматричний МНК по F^2
Даних / параметрів у МНК	1063 / 42
Показник добротності S	0,977
Кінцеві R -фактори [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0283, wR_2 = 0,0320$
R -фактори по всьому масиву	$R_1 = 0,0586, wR_2 = 0,0383$
Коефіцієнт екстинції	0,0028(2)
$\Delta\rho_{\text{min}} / \Delta\rho_{\text{max}}, \text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	0,671 and -0,672

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

Знайдено та описано невідому раніше γ -модифікацію безводних оксалатів марганцю(II) та кадмію(II), що утворюється в результаті термолізу відповідних гідратів. Ця модифікація є метастабільною та нещільно впакованою, завдяки наявності порожнин у структурі, внаслідок чого густина значно менша порівняно з β -модифікацією. Можна стверджувати, що структура γ -модифікація пов'язана зі структурою вихідного гідрату, оскільки при отриманні безводних оксалатів іншими способами вона не утворюється. Знайдено також, що γ - CdC_2O_4 може перетворюватися в β - CdC_2O_4 при старінні або при нагріванні з надлишком щавлевої кислоти.

Отримані таким же способом нанокристалічні безводні оксалати кобальту(II) та нікелю(II) мають структуру β -модифікації, їх структура визначена та уточнена за порошковими даними. Доведено, що розупорядкованість в них зберігається, якщо вона мала місце в вихідних гідратах. Ця розупорядкованість також може бути описана за алгоритмом «початкова модель + вектор зміщення», використаним для гідратів. При цьому зміщення також є дискретними, а не довільними, чим забезпечується октаедрична координація атомів металу в безводних оксалатах.

Визначено невідому раніше структуру форміата срібла(I), в котрій спостерігається утворення кластерів Ag_2^{2+} (зв'язок $\text{Ag}-\text{Ag}$ довжиною 2,919 Å). При цьому найкоротша відстань між кластерами складає 3,421 в площині (100) форміату срібла(I), і це значно полегшує дифузію таких кластерів під час спонтанного розпаду цієї сполуки за кімнатної температури.

Результати Розділу 4 представлені в роботах.^{116,118,122,126-129}

РОЗДІЛ 5. КІНЦЕВІ ПРОДУКТИ РОЗКЛАДАННЯ $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$, $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$, $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$, $CdC_2O_4 \cdot 2H_2O$, $Ag(HCO_2)$ та $Ni(HCO_2)_2 \cdot 2H_2O$

В Розділі 2 вже відзначалося, що кінцевими продуктами термолізу досліджених оксалатів є відповідні оксиди двовалентних металів, а для марганцю(II) та кобальту(II) спостерігається додаткове окиснення до Mn_2O_3 та Co_3O_4 , відповідно. В Розділі 4 високотемпературним рентгенографуванням показано, що при термолізі MnC_2O_4 спочатку утворюється аморфна маса, з якої починає кристалізуватися нанокристалічний MnO , але подальший нагрів на повітрі в тонкому шарі приводить до його окиснення і надалі кристалізується лише Mn_2O_3 , котрий і є кінцевим продуктом, який також спостерігається при термолізі після охолодження тигля, хоча ТГ крива показує, що спочатку розкладання цієї солі протікає до MnO , тобто окиснення до сесквіоксиду залежить від умов проведення реакції – чим тонший шар солі, що розкладається, тим швидше воно починається. Ще яскравіше залежність будови продуктів від структури вихідної солі та/або умов проведення реакцій розкладання солі прослідковується у випадках дигідрату формиату нікелю(II) та формиату срібла(I).

Результати розрахунків за методом Рітвельда зразків отриманих після ДТА-ТГ аналізу представлені в Табл. 5.1.

Таблиця 5.1

Результати уточнення рентгенограм за методом Рітвельда зразків отриманих після ДТА-ТГ аналізу від оксалатів.

	Фаза	Пр.гр.	a , Å	V , Å ³	Розмір,Å/Напруга, %%	Мас.%
1	Mn_2O_3	$Ia-3$	9,4239(9)	836,96(0.14)	165/14	100
2	Co_3O_4	$Fd-3m$	8,08352(6)	528,204(7)	502/16	100
3	NiO	$Fm-3m$	4,17683(2)	72,8685(7)	164/30	100
4	CdO	$Fm-3m$	4.69486(1)	103,4827(5)	1247/2	100

В випадку $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Рис. 5.1) за даними ДТА-ТГ аналізу неможливо виділити стадію існування безводного продукту для подальшого дослідження (Рис. 2.1 (d)).

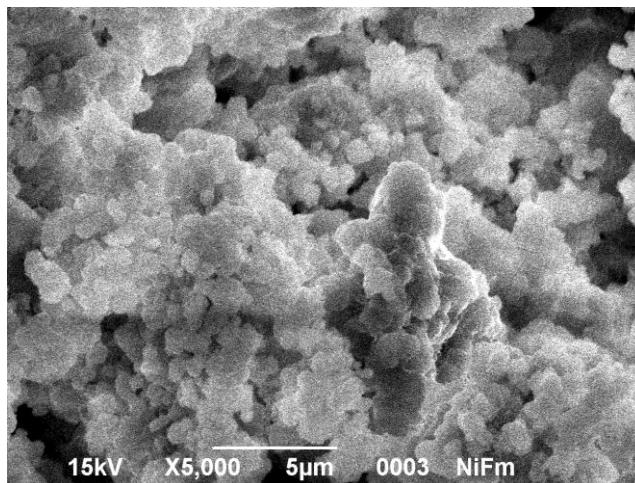


Рис. 5.1 РЕМ зображення отриманого формиату нікелю(II) ($\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Вивчення цього процесу високотемпературним рентгенографуванням *in situ* (Рис. 5.2) показує, що $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ існує до 423К, результати уточнення за методом Рітвельда отриманих рентгенограм представлені в Табл. 5.1.

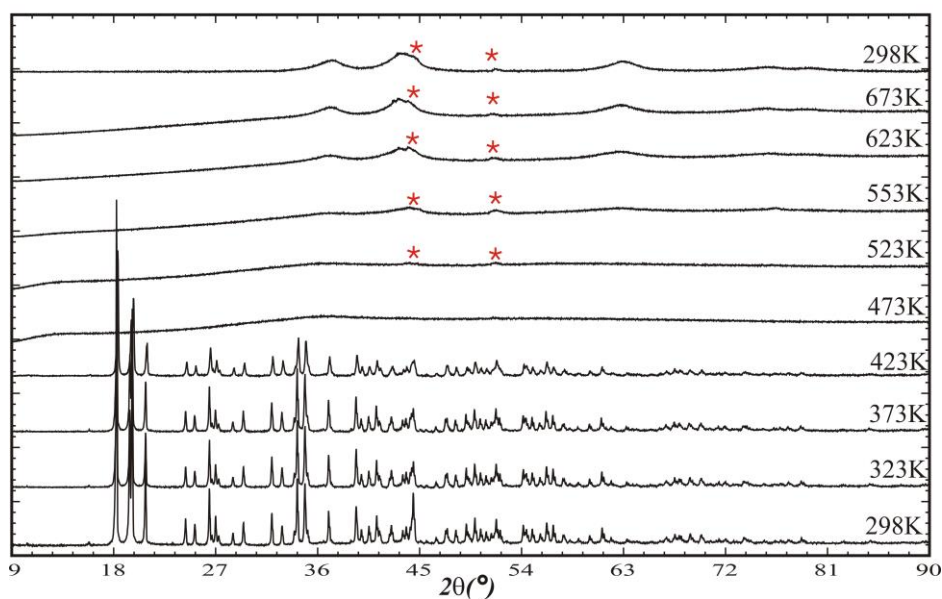


Рис. 5.2 Рентгенівська дифракційна картина при нагріванні $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Піки для фази Ni відмічені (*)).

Первинне розкладання $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ дає аморфний продукт (Рис. 5.2, 473 К), рекристалізація якого при подальшому нагріванні показує присутність фази як NiO , так і Ni у зразку, лінії фази Ni помітно слабші за інтенсивністю, ніж для NiO .¹²²

Таблиця 5.2

Температурна залежність *in situ* для $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при нагріванні (Пр.гр. $P2_1/c$).

Т, К	Параметри елементарної комірки					Розмір, Å	Напруга, %%
	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	β , °	<i>V</i> , Å ³		
298	8,60494(8)	7,07820(6)	9,22228(9)	97,3995(7)	557,028(9)	781	2,03
323	8,60836(8)	7,08256(6)	9,22422(9)	97,3880(7)	557,724(9)	764	1,91
373	8,61560(9)	7,09059(7)	9,22882(11)	97,3661(8)	559,132(11)	760	4,05
423	8,62383(14)	7,09700(11)	9,23313(16)	97,3525(12)	560,452(16)	548	5,83

Для уточнення співвідношення фаз Ni/NiO в різних експериментальних умовах нами було проведено додаткові дослідження, що моделюють розкладання:

(а) у тонкому шарі (приблизно 0,5 мм), подібно до зразка, що використовується для дослідження порошковим рентгенівським методом;

(б) в тиглі, шар 10 мм;

(в) у тиглі для дослідження ДТА-ТГ, шар близько 5 мм.

Для (а) та (б) зразок $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ нагрівали до 550 К та охолоджували до кімнатної температури на повітрі (10 °С/хв), для (в) зразок після дослідження ДТА-ТГ. Отримані порошкові дифрактограми та результати розрахунків за методом Рітвельда показані на Рис. 5.3 та Табл. 5.3. Помітно, що в випадку (б) максимальна кількість нікелю і мінімальна для випадку (а).

Як повідомлялося в,⁵⁶ газоподібними продуктами термолізу $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ є CO_2 , CO , H_2 та H_2O . Отримані результати показують, що присутність CO та H_2 в порошку Ni/NiO , запобігає окисненню нікелю, чим

більша товщина шару зразка, тим вище вміст Ni в продукті розкладання $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

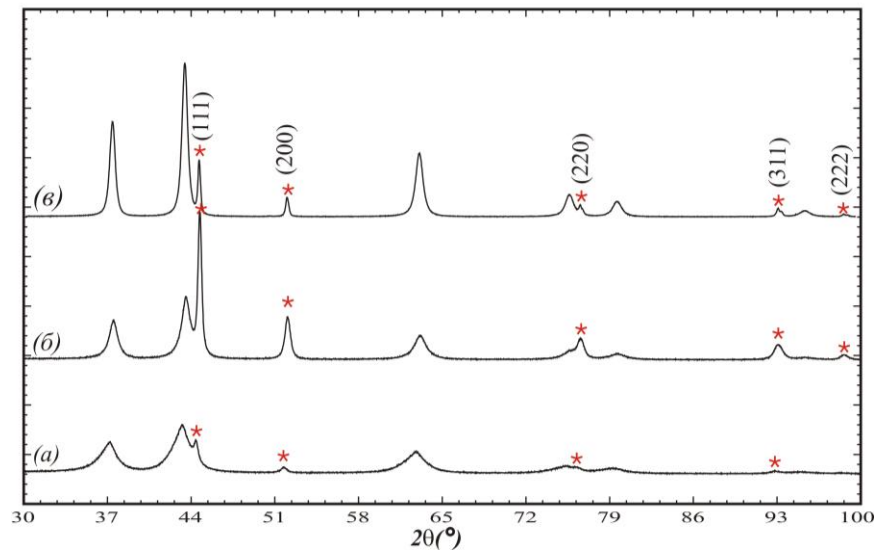


Рис. 5.3 Дифрактограми отримані після нагрівання $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: (а) – в човнику, (б) – тиглі, (в) – після ДТА-ТГ досліді (піки для фази Ni відмічені (*)).

Таблиця 5.3

Результати уточнення рентгенограм за методом Рітвельда зразків отриманих при різних умовах термолізу $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

	Фаза	Пр.гр.	a , Å	V , Å ³	Розмір, Å/ Напруга, %	Мас. %
(а)	NiO	<i>Fm-3m</i>	4,18092(17)	73,083(5)	57/103	85,63(2,36)
	Ni	<i>Fm-3m</i>	3,52246(16)	43,706(3)	204/24	14,37(0,37)
(б)	NiO	<i>Fm-3m</i>	4,17764(7)	72,911(2)	99/45	46,15(0,18)
	Ni	<i>Fm-3m</i>	3,52660(5)	43,860(1)	53/25	53,85(0,29)
(в)	NiO	<i>Fm-3m</i>	4,17722(2)	72,889(1)	216/38	81,13(0,20)
	Ni	<i>Fm-3m</i>	3,52449(2)	43,781(2)	637/4	18,87(0,06)

Форміат срібла(I) є нестабільною сполукою, процес розпаду розпочинається самовільно на повітрі при кімнатній температурі, з утворенням фази металічного срібла. Розпад форміату срібла(I) був досліджений експериментально, використовуючи порошковий

рентгенівський аналіз. Свіжо отриманий формиат срібла(I) був перетертий у ступці і поміщений до скляної кювети для реєстрації дифракційної картини, зйомка повторювалась через певні проміжки часу. Серія отриманих рентгенограм від свіжо отриманого формиату срібла(I), показана на Рис. 5.4.

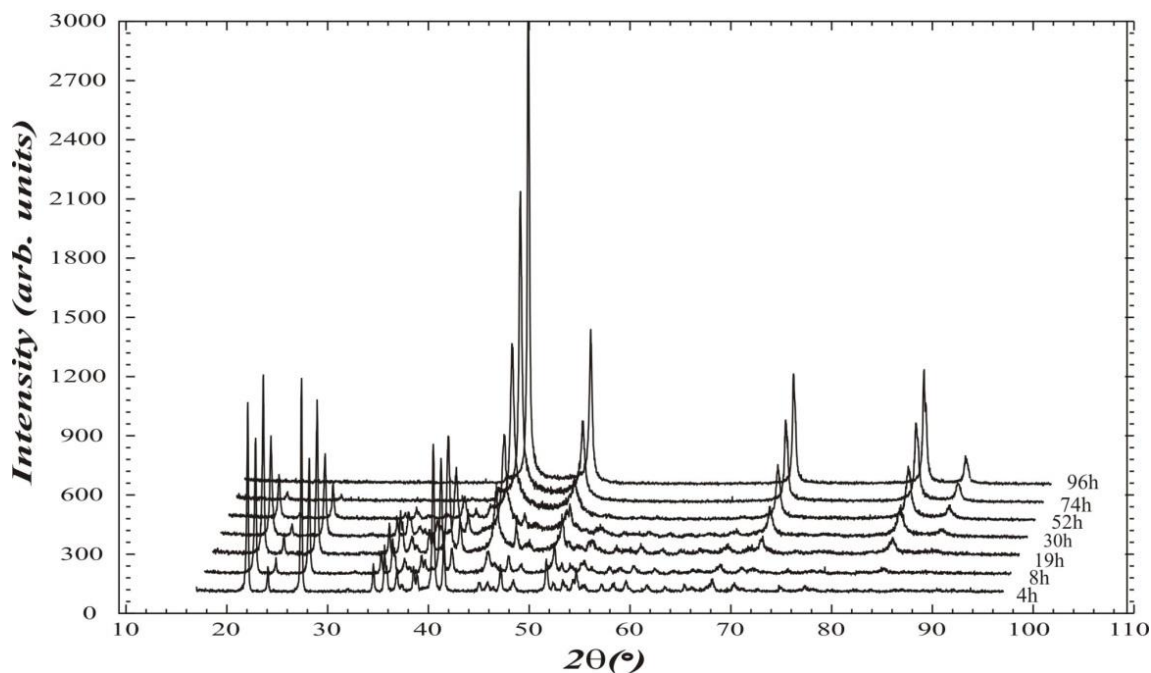


Рис. 5.4 Рентгенограми розпаду AgHCO_2 .

Лінії срібла на першій рентгенограмі досить слабкі, загальна дифракційна картина відповідає фазі формиату срібла(I). Далі можна спостерігати збільшення інтенсивності ліній фази металічного срібла та зменшення інтенсивності ліній фази формиату срібла(I) на кожному наступному етапі. Після приблизно 90 годин експозиції, лінії AgHCO_2 зникають цілком, остання рентгенограма повністю відповідає сформованій металічній фазі срібла. Кожна отримана дифрактограма була використана для розрахунку за методом Рітвельда з урахуванням анізотропії уширення ліній, що дозволяє оцінити середній розмір утворених частинок срібла в різних напрямках. Як приклад, на Рис. 5.5 показані результати уточнення для дифракційної картини, отриманої після 14 годин розкладання.

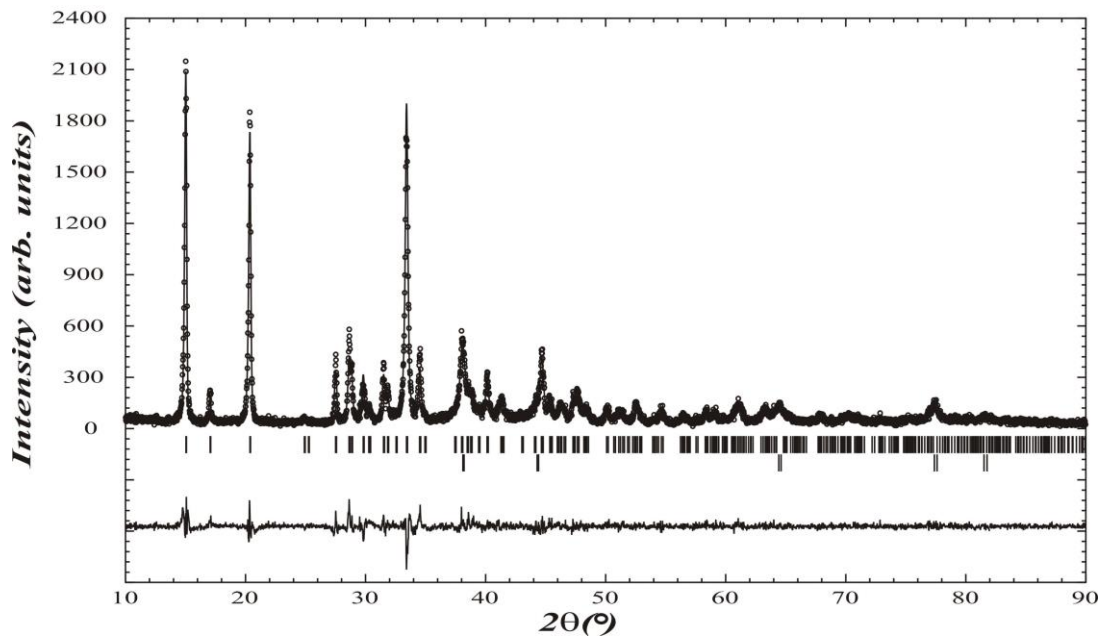


Рис. 5.5 Результат уточнення дифракційної картини AgHCO_2 за методом Рітвельда після 14 годин розкладу.

Результати уточнення за методом Рітвельда були використані для створення діаграм, які демонструють залежність отриманого розміру утворених частинок Ag від часу та анізотропності розміру частинок Ag від відсоткової присутності фази срібла в об'ємі зразка (Рис. 5.6) та мікрокристалічних ефектів в матриці формиату срібла(I) (Рис. 5.7).

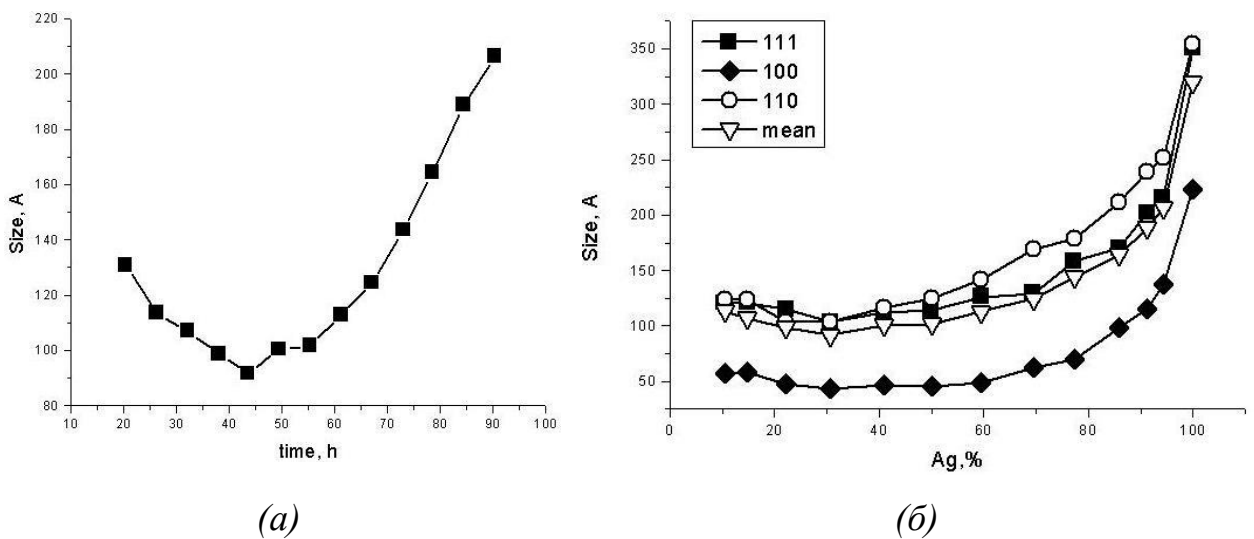


Рис. 5.6 Залежність (а) розміру утворених частинок металічного срібла з часом під час розпаду (б) анізотропного розміру частинок Ag від вмісту Ag в

об'ємі зразка.

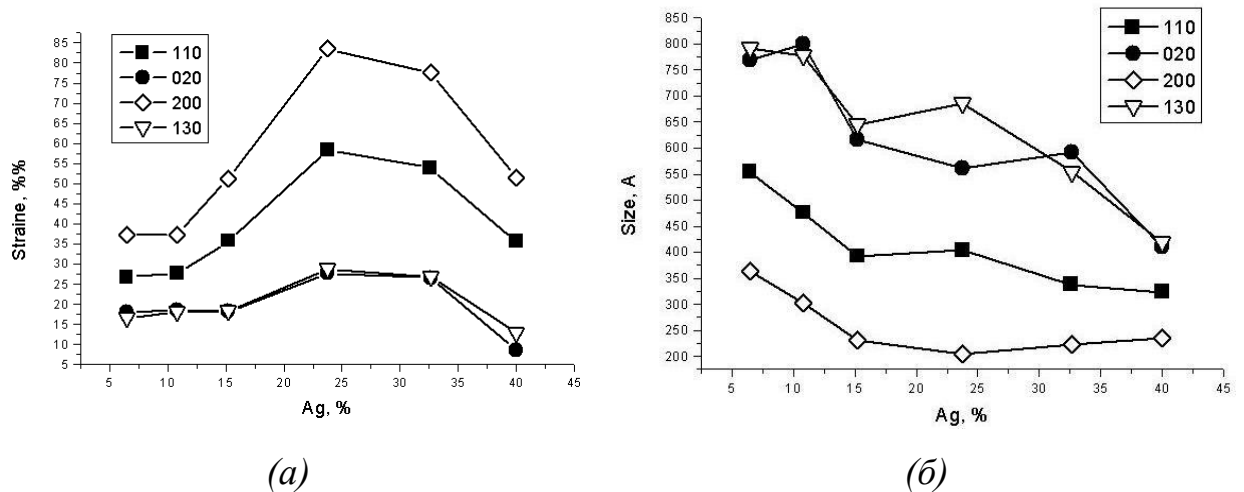


Рис. 5.7 Мікрокристалічні ефекти в матриці AgHCO₂ (а)-мікронапруга (б)-анізотропія розміру.

Можна зробити висновок, що ядра металічної фази утворюються на початковій стадії розпаду. Середній розмір цих ядер зменшується з часом від 130 Å на початку до ~50 Å після 42 годин розпаду. Це зменшення розміру можна пояснити зменшенням вмісту формиату в зразку, а також тим, що частинки сольової матриці, що розпадаються, згодом розмежовуються частинками продукту, для яких процеси коалесценції та рекристалізації сповільнюються при кімнатній температурі. Крім того, після розпаду приблизно половини солі, середній розмір частинок срібла поступово збільшується, оскільки срібло, отримане внаслідок розпаду формиату, кристалізується на існуючих ядрах. Визначення розміру частинок за методом Рітвельда здійснюється шляхом порівняння уширення профілю ліній зразка з профілем ліній зовнішнього стандарту, а у випадку формиату срібла(I) уширення не є однаковим для всіх ліній, що відповідає анізотропному розмірному ефекту. Це означає, що отримані частинки срібла мають різні розміри в різних кристалографічних площинах. Для координатної площини (100) середній розмір є істотно меншим, ніж у інших кристалографічних площинах (50 та ~120 Å, відповідно). Це дозволяє припустити, що утворені металічні частинки мають пластинчастий габітус. Таке припущення

підтверджено РЕМ-знімками продукту розпаду формиату срібла(I) (Рис. 5.8). Слід відзначити, подібних результатів у літературі не знайдено.

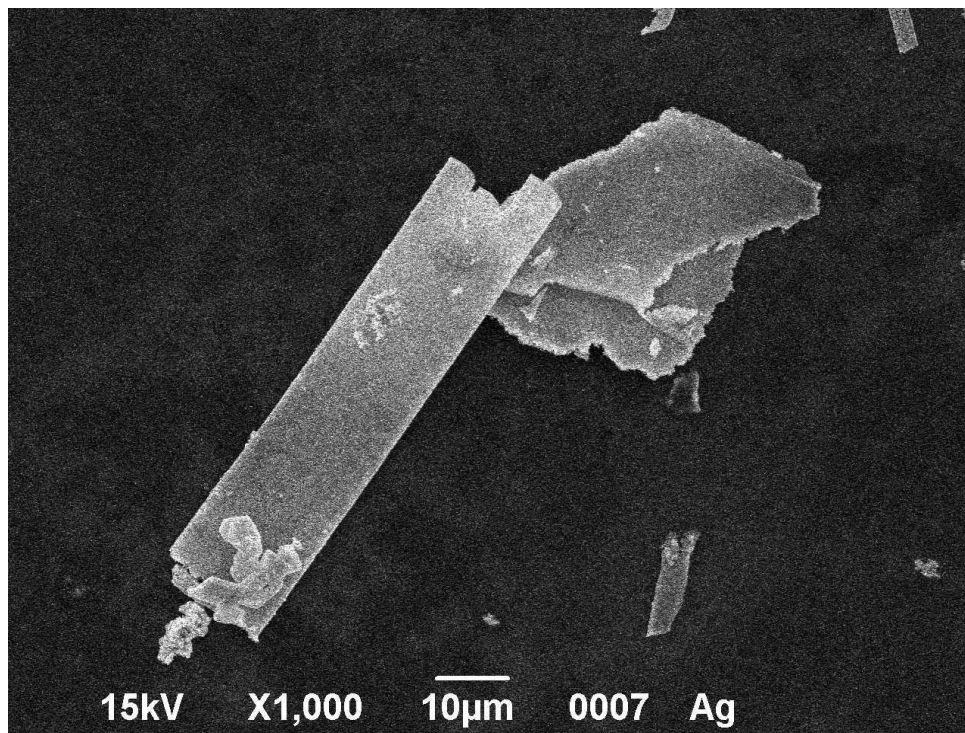


Рис. 5.8 РЕМ знімки частинок металічного срібла, утвореного внаслідок розпаду AgHCO_2 .

Оцінюючи мікрокристалічні ефекти в оригінальній матриці формиату срібла(I), можна зазначити, що для площини (100) спостерігається мінімальний розмір часток 360–200 Å, залежно від часу розкладання (Рис. 5.7 (б)), тоді як в інших площинах розмір частинок помітно більший. Більше того, саме в площинах (100) матриці формиатів характерні найбільші значення мікронапруги (Рис. 5.7 (б)). Як було зазначено вище, в площині (010) спостерігаються найкоротші відстані 3,715 Å між кластерами срібла в початковому формиаті. Аналіз мікроструктурних характеристик матриці та сформованого срібла дозволяє припустити, що на початковій стадії розкладу переважна парна дифузія відбувається в площині матриці (100), що породжує утворення срібла в (100) площині, не дивлячись на те, що вони нещільно упаковані.¹³¹

Порошкове металічне срібло є важливим матеріалом в електронній промисловості через високу електропровідність і хімічну стабільність. Макропористий порошок срібла, зокрема, має важливе застосування в каталізі і у виробництві батарей, паливних елементів і хімічних сенсорів, які вимагають високих співвідношень поверхні до об'єму.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5

Кінцевими продуктами термолізу досліджених оксалатів є оксиди металів у дисперсному вигляді, з яких MnO та CoO на повітрі окислюються до Mn₂O₃ та Co₃O₄, відповідно. Виявлено, що утворення MnO при термолізі оксалату марганцю(II) протікає через стадію утворення аморфного продукту.

Знайдено, що кінцевим продуктом термолізу формиату нікелю(II) є металічний нікель у нанокристалічному стані, який на повітрі частково окиснюється, даючи суміш Ni/NiO, причому вміст оксиду в цій суміші залежить від способу проведення термолізу, а саме від товщини шару формиату, що розкладається – чим товщій шар, тим більше оксиду в продукті.

Знайдено, що структура продукту спонтанного розпаду формиату срібла(I) залежить від структури вихідної матриці формиату, в котрому срібло наявне у формі двоатомних кластерів, що розташовані та при розпаді дифундують переважно в кристалографічній площині (100) матриці, утворюючи при цьому наночастинки металічного срібла з нетиповою морфологією – площиною цих частинок є площина (100) срібла, тоді як найщільніше упакованою площиною в структурі металічного срібла є (111).

Результати Розділу 5 представлені в роботах.^{116,122,131,133}

ВИСНОВКИ

Комплексне рентгеноструктурне дослідження вивчених у роботі речовин дозволило визначити невідомі структури отриманих сполук та установити їх структурні особливості, що поверхнево описані в літературі, а також дослідити перебіг реакцій термолізу цих сполук та встановити зв'язок між структурами вихідної солі та кінцевого продукту.

1. Гідрати оксалатів марганцю(II), кобальту(II), нікелю(II), та кадмію(II) на першій стадії розкладання при нагрівання втрачають воду при 350–450 К, утворення проміжних продуктів (безводні солі), та друга – розкладання проміжних продуктів до утворення дисперсної фази металу та/або оксиду металу при 650–700 К на повітрі. Кінцевими продуктами термолізу за результатами РСА є $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Mn}_2\text{O}_3$ (з утворенням аморфної речовини на першій стадії), для $\text{CdC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{CdO}$, $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{NiO}$, $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Co}_3\text{O}_4$, $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{суміш Ni/NiO}$, $\text{AgHCO}_2 - \text{Ag}$. Знайдено, що співвідношення метал/оксид металу в продуктах термолізу формиату нікелю(II), за умови доступу повітря, може бути різним і залежить від товщини шару зразка. Якщо термоліз протікає в тонкому шарі, нікель міститься в кінцевому продукті в незначній кількості.

2. Встановлено, що дигідрат оксалату марганцю(II) існує в трьох поліморфних модифікаціях при розпаді $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{дві в просторовій групі } C2/c (\alpha' \text{ та } \alpha''\text{-модифікація}) \text{ і одна в } P2_1 (\beta\text{-модифікація})$ мають майже однаковий структурний мотив – металоксалатні ланцюжки з октаедричною координацією атома металу, в яких оксалат-іони знаходяться в екваторіальній площині та молекули води в аксіальних позиціях. Різниця в структурі модифікацій забезпечується різним розташуванням ланцюжків відносно елементів симетрії та один одного.

3. Знайдено нову γ -модифікацію безводних оксалатів КЧ=7, пр.гр. *R₃m* $\gamma\text{-MnC}_2\text{O}_4$ та $\gamma\text{-CdC}_2\text{O}_4$, яка утворюється при термолізі гідратів, є метастабільною, не щільноупакованою та має нижче значення густини

порівняно з відомими модифікаціями. Доведено, що для $\gamma\text{-CdC}_2\text{O}_4$ можливий поліморфний перехід $\gamma\text{-CdC}_2\text{O}_4 \rightarrow \beta\text{-CdC}_2\text{O}_4$ при нагріванні з надлишком щавлевої кислоти або під час старіння.

4. Структурно охарактеризовано β -модифікацію безводних оксалатів КЧ=6, пр.гр. $P2_1/n$ $\beta\text{-NiC}_2\text{O}_4$ та $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4$, отриману термолізом відповідних дигідратів. Доведено, що, всупереч літературним даним, ця модифікація може бути розупорядкованою, якщо вихідний дигідрат був розупорядкованим.

5. Розроблено та апробовано модель урахування розупорядкованості, що спостерігається в порошкових зразках оксалатів, яка дозволяє застосовувати метод Рітвельда для кількісних розрахунків цих об'єктів. Алгоритм розрахунків полягає в пошуку вектора зміщення базисних атомів структури та подальшому уточненні як цього вектора, так і частки зміщених атомів. Розроблена модель застосована як для гідратів, так і для безводних оксалатів перехідних металів.

6. Встановлено зв'язок між структурою вихідною солі та будовою продуктів термолізу: (1) проявляється в тому, що γ -модифікація MnC_2O_4 та CdC_2O_4 утворюється тільки внаслідок термічного розкладання гідратів, а при використанні інших способів або прекурсорів утворюються інші модифікації; (2) в безводних оксалатах Mn^{2+} , Co^{2+} та Ni^{2+} розупорядкування спостерігається тому, що вихідні гідрати є розупорядкованими; (3) морфологія металічних частинок, що утворюються при спонтанному розпаді AgHCO_2 , визначається структурою вихідної матриці солі. В останньому випадку перебіг процесу розпаду супроводжується виникненням значних мікродеформацій у кристалографічних площинах (100) і подальшою дифузією кластерів Ag_2^{2+} у цих площинах, що призводить до утворення плоских наночастинок Ag з нетиповою для гцк-металів морфологією, площиною росту для яких є кристалографічна площина (100) кубічного срібла, яка не є найбільше щільноупакованою.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Berar, J. F.; Baldinozzi, G. Modeling of line-shape asymmetry in powder diffraction. *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 128–129.
2. Boultif, A.; Louër, D. Powder pattern indexing with the dichotomy method. *J. Appl. Crystallogr.* **2004**, *37*, 724–731.
3. Zenmyo, K.; Kubo, H.; Tokita, M.; Yamagata, K. Proton NMR Study of Nickel Formate Di-Hydrate, $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *J. Phys. Soc. Japan* **2006**, *75* (10), 104704.
4. Baraldi, P. Thermal behavior of metal carboxylates-II. Lead formate. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* **1981**, *37A*, 99–102.
5. Won, H. Il; Nersisyan, H.; Won, C. W.; Lee, J. M.; Hwang, J. S. Preparation of porous silver particles using ammonium formate and its formation mechanism. *Chem. Eng. J.* **2010**, *156*, 459–464.
6. Menaka; Samal, S. L.; Ramanujachary, K. V.; Lofland, S. E.; Govind; Ganguli, A. K. Stabilization of Mn(IV) in nanostructured zinc manganese oxide and their facile transformation from nanospheres to nanorods. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 8566–8573.
7. Lagashetty, A.; Havanoor, V.; Basavaraja, S.; Venkataraman, A. Combustion synthesis of LiMn_2O_4 by thermal decomposition of oxalate precursors. *Indian J. Chem. Technol.* **2008**, *15*, 41–44.
8. Laberty, C.; Marquez-Alvarez, C.; Drouet, C.; Alphonse, P.; Mirodatos, C. CO oxidation over nonstoichiometric nickel manganite spinels. *J. Catal.* **2001**, *198*, 266–276.
9. Wang, D.; Belharouak, I.; Zhou, G.; Amine, K. Synthesis of Lithium and Manganese-Rich Cathode Materials via an Oxalate Co-Precipitation Method. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160* (5), A3108–A3112.
10. Alejandre, A.; Medina, F.; Salagre, P.; Fabregat, A.; Sueiras, J. E. Characterization and activity of copper and nickel catalysts for the oxidation of phenol aqueous solutions. *Appl. Catal.* **1998**, *18*, 307–315.

11. Ye, Y.; Zhao, Y.; Ni, L.; Jiang, K.; Tong, G.; Zhao, Y.; Teng, B. Facile synthesis of unique NiO nanostructures for efficiently catalytic conversion of CH₄ at low temperature. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *362*, 20–27.
12. Drozd-Cieśla, E.; Wyrwa, J.; Broś, J.; Rękas, M. Structural, microstructural, thermal, and electrical properties of Ni/YSZ cermet materials. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2012, pp 1051–1057.
13. Wang, X.; Song, J.; Gao, L.; Jin, J.; Zheng, H.; Zhang, Z. Optical and electrochemical properties of nanosized NiO via thermal decomposition of nickel oxalate nanofibres. *Nanotechnology* **2005**, *16*, 37–39.
14. Li, G. J.; Huang, X. X.; Shi, Y.; Guo, J. K. Preparation and characteristics of nanocrystalline NiO by organic solvent method. *Mater. Lett.* **2001**, *51*, 325–330.
15. Li, Y.; Chenxia, K.; Huang, C.; Cheng, Y. Effect of MnC₂O₄ nanoparticles on the thermal decomposition of TEGDN/NC propellant. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2012**, *109*, 171–176.
16. Mu, J.; Perlmutter, D. D. Thermal decomposition of carbonates, carboxylates, oxalates, acetates, formates, and hydroxides. *Thermochim. Acta* **1981**, *49*, 207–218.
17. Auffredic, J.; Boultif, A.; Langford, J. I.; Louer, D. Early Stages of crystallite growth of ZnO obtained from an Oxalate precursor. *J. Am. Ceram. Soc.* **1995**, *78*, 323–328.
18. Гыдрасова, О. И.; Красильников, В. Н.; Базуев, Г. В. Синтез микро- и наноразмерных оксидов марганца из гидратированных оксалатов марганца и продуктов их химического модифицирования этиленгликолем. *Журнал Неорганической Химии* **2009**, *54*, 1097–1102.
19. Guillemet-Fritsch, S.; Aoun-Habbache, M.; Sarrias, J.; Rousset, A.; Jongen, N.; Donnet, M.; Bowen, P.; Lemaître, J. High-quality nickel manganese oxalate powders synthesized in a new segmented flow tubular reactor. *Solid State Ionics* **2004**, *171*, 135–140.

20. Davar, F.; Mohandes, F.; Salavati-Niasari, M. Synthesis and characterization manganese oxide nanobundles from decomposition of manganese oxalate. *Inorganica Chim. Acta* **2009**, *362*, 3663–3668.
21. Babic-Stojic, B.; Milivojevic, D.; Blanusa, J. Ferromagnetic behavior of the Zn-Mn-O system. *J. Serbian Chem. Soc.* **2009**, *74* (1), 71–84.
22. Sigel, A.; Sigel, H.; Sigel, R. K. O. *Biomineralization: From Nature to Application*; 2010; Vol. 4.
23. Atencio, D.; Coutinho, J. M. V.; Graeser, S.; Matioli, P. A.; Menezes Filho, L. A. D. Lindbergite, a new Mn oxalate dihydrate from Boca Rica mine, Galiléia, Minas Gerais, Brazil, and other occurrences. *Am. Mineral.* **2004**, *89*, 1087–1091.
24. Echigo, T.; Kimata, M. Crystal chemistry and genesis of organic minerals: a review of oxalate and polycyclic aromatic hydrocarbon minerals. *Can. Mineral.* **2010**, *48*, 1329–1357.
25. Nakata, P. A. Advances in our understanding of calcium oxalate crystal formation and function in plants. *Plant Sci.* **2003**, *164*, 901–909.
26. Monje, P. V; Baran, E. J. Characterization of Calcium Oxalate Biominerals in Pereskia Species. *Z. Naturforsch.* **2009**, *64c*, 763–766.
27. Franceschi, V. R.; Nakata, P. A. Calcium oxalate in plants: Formation and Function. *Annu. Rev. Plant Biol.* **2005**, *56*, 41–71.
28. Hofmann, B. A.; Bernasconi, S. M. Review of occurrences and carbon isotope geochemistry of oxalate minerals: implications for the origin and fate of oxalate in diagenetic and hydrothermal fluids. *Chem. Geol.* **1998**, *149*, 127–146.
29. Young, R. A.; Brown, W. E. Structures of Biological Minerals. In *Biological Mineralization and Demineralization*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1982; pp 101–141.
30. R. Deyrieux, Ch. Berro, A. P. Structure cristalline des oxalates dehydrates de manganese, de cobalt, de nickel et de zink. *Bull.Soc.chim. Fr.* **1973**, 25–34.

31. Huizing, A.; van Hal, H. A. M.; Kwestroo, W.; Langereis, C.; van Loosdregt, P. C. Hydrates of manganese (II) oxalate. *Mater. Res. Bull.* **1977**, *12* (6), 605–611.
32. García-Couceiro, U.; Castillo, O.; Luque, A.; Beobide, G.; Román, P. A new hydrated phase of cobalt(II) oxalate: Crystal structure, thermal behavior and magnetic properties of $\{[\text{Co}(\mu\text{-ox})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$. *Inorganica Chim. Acta* **2004**, *357*, 339–344.
33. Mei, H.-X.; Zhang, T.; Wang, D.-F.; Huang, R.-B.; Zheng, L.-S. A Zn-oxalate helix linked by a water helix: spontaneous chiral resolution of a Zn helical coordination polymer. *New J. Chem.* **2015**, *39*, 2075–2080.
34. Fu, X.; Wang, C.; Li, M. Catena-Poly[[[diaquamanganese(II)]- μ -oxalato] monohydrate]. *Acta Crystallogr.* **2005**, *E61*, m1348–m1349.
35. Ezhil Raj, A. M.; Jayanthi, D. D.; Jothy, V. B.; Jayachandran, M.; Sanjeeviraja, C. Crystal structure and thermal characterization of cadmium oxalate $[\text{CdC}_2\text{O}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ and barium-doped cadmium oxalate $[\text{Ba}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ single crystals grown in silica gel. *Inorganica Chim. Acta* **2009**, *362*, 1535–1540.
36. Soleimannejad, J.; Aghabozorg, H.; Hooshmand, S.; Ghadermazi, M.; Attar Gharamaleki, J. The monoclinic polymorph of catena-poly[[[diaquamanganese(II)]- μ -oxalato- κ^4 O1,O2:O1',O2']]. *Acta Crystallogr.* **2007**, *E63*, m2389–m2390.
37. Echigo, T.; Kimata, M. Single-crystal X-ray diffraction and spectroscopic studies on humboldtine and lindbergite: Weak Jahn-Teller effect of Fe^{2+} ion. *Phys. Chem. Miner.* **2008**, *35*, 467–475.
38. Bacsa, J.; Eve, D.; Dunbar, K. R. Catena -Poly[[[diaquacobalt(II)]- μ -oxalato]. *Acta Crystallogr.* **2005**, *C61*, m58–m60.
39. Deyrieux, R.; Berro, C.; Peneloux, A. Studies on Oxalates of Some Bivalent Metals- Crystal-structure of Dihydrated Manganese, Cobalt, Nickel and Zinc Oxalates- Polymorphism of Dihydrated Cobalt and Nickel Oxalates. *Bull.*

- Soc. Chim. Fr* **1973**, *12*, 25–34.
40. Giester, G. Syntheses and crystal structures of $\text{Co}_3(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SeO}_3)_2$ and $\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)2\text{H}_2\text{O}$. *Zeitschrift fur Krist.* **1997**, *212*, 720–723.
 41. Paredes-García, V.; Rojas, I.; Venegas-Yazigi, D.; Spodine, E.; Resende, J. A. L. C.; Vaz, M. G. F.; Novak, M. A. Cis- $[\text{Ni}(\mu\text{-ox})(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$: Metal organic coordination polymer assembled by oxalate ligand: Structural and magnetic characterization. *Polyhedron* **2011**, *30*, 3171–3176.
 42. Avond, G.; Pezerat, H.; Lagier, J. P.; Dubernat, J. Investigation of a peculiar structure of cobalt (2) oxalate dihydrate. *Rev.Chim.Miner.* **1969**, *6*, 1095–1098.
 43. Liu, Z. J.; Liu, W.; Wang, Y.; Guo, M. L. Preparation of β -ferrous oxalate dihydrate layered nanosheets by mechanochemical method and its visible-light-driven photocatalytic performance. *Mater. Lett.* **2016**, *178*, 83–86.
 44. Lethbridge, Z. A. D.; Congreve, A. F.; Esslemont, E.; Slawin, A. M. Z.; Lightfoot, P. Synthesis and structure of three manganese oxalates: $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{C}_4\text{H}_8(\text{NH}_2)_2][\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ and $\text{Mn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2$. *J. Solid State Chem.* **2003**, *172*, 212–218.
 45. Zhang, B.; Zhang, Y.; Zhang, J.; Hao, X.; Zhu, D. $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_{0.25}$: An antiferromagnetic oxalato-based cage compound. *Dalt. Trans.* **2011**, *40*, 5430–5432.
 46. Wu, T.; Luo, D.; Duan, C.; Shi, Z.; Chen, Y.; Lin, Z. From 1D chain to 2D layer and 3D network: Solvent-free syntheses of new metal oxalates. *Inorg. Chem. Commun.* **2014**, *41*, 54–57.
 47. Wisgerhof, E.; Geus, J. W. The precipitation and characterization of cobalt (II) oxalate tetrahydrate. *Mater. Res. Bull.* **1983**, *18*, 993–1000.
 48. Wisgerhof, E.; Geus, J. W. Morphology and X-ray diffraction pattern of dihydrates of cobalt (II) oxalate. *Mater. Res. Bull.* **1984**, *19* (12), 1591–1598.
 49. Huizing, A.; Hal, H. A. M. van; Kwestroo, W.; Langereis, C.; Loostdregt, P. C. van. Hydrates of Manganese (II) oxalate. *Mat. Res. Bull.* **1997**, *12*, 605–

- 611.
50. Wu, W. Y.; Song, Y.; Li, Y. Z.; You, X. Z. One-dimensional structure and long-range antiferromagnetic behaviour of manganese (II) oxalate trihydrate: $\{[\text{Mn}(\mu\text{-ox})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$. *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 732–736.
51. Orioli, P.; Bruni, B.; Di Vaira, M.; Messori, L.; Piccioli, F. Decomposition of ascorbic acid in the presence of cadmium ions leads to formation of a polymeric cadmium oxalate species with peculiar structural features. *Inorg. Chem.* **2002**, *41* (17), 4312–4314.
52. Lakshmi Reddy, S.; Udayabashkar Reddy, G.; Ramasubba Reddy, R.; Siva Reddy, G.; Frost, R. L.; Endo, T. Microwave synthesis and spectroscopic characterization of manganese oxalate nanocrystals. *Particuology* **2013**, *11*, 340–345.
53. Bacsa, J.; Eve, D.; Dunbar, K. R. Catena -Poly[[diaquacobalt(II)]- μ -oxalato]. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **2005**, *61*, m58–m60.
54. Yu, J.-H.; Hou, Q.; Bi, M.-H.; Lü, Z.-L.; Zhang, X.; Qu, X.-J.; Lu, J.; Xu, J.-Q. Structure characterization of several oxalate-bridged transition-metal coordination polymers. *J. Mol. Struct.* **2006**, *800*, 69–73.
55. Sledzinka, I.; Murasik, A.; Piotrowski, M. Neutron diffraction study of crystal and magnetic structures of alpha $\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{D}_2\text{O}$. *Phys. B* **1986**, *138*, 315–322.
56. Deyrieux, R.; Peneloux, A. Divalent metal oxalates. I. Crystal structure of two allotropic forms of dihydrated ferrous oxalate. *Bull Soc Chim Fr* **1969**, *8*, 2675–2681.
57. Kondrashev, Y. D.; Bogdanov, V. S.; Golubev, S. N.; Pron', G. F. Crystal structure of the ordered phase of zinc oxalate and the structure of anhydrous Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+} oxalates. *J. Struct. Chem.* **1985**, *26* (1), 74–77.
58. Jeanneau, E.; Audebrand, N.; Louër, D. $\beta\text{-CdC}_2\text{O}_4$. *Acta Crystallogr. Sect. C* **2001**, *57*, 1012–1013.

59. Богданов, В. С.; Пронь, Г. Ф.; Кондрашев, Ю. Д. О модификациях безводных оксалатов цинка и кобальта. *Журнал Неорганической Химии* **1983**, 28 (12), 3063–3066.
60. Naumov, D. Y.; Virovets, A. V.; Podberezskaya, N. V.; Boldyreva, E. V. Silver Oxalate, $2\text{Ag}^+\cdot\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. *Acta Crystallogr.* **1995**, C51, 60–62.
61. Małecka, B.; Małecki, A.; Drozd-Cieśla, E.; Tortet, L.; Llewellyn, P.; Rouquerol, F. Some aspects of thermal decomposition of $\text{NiC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Thermochim. Acta* **2007**, 466, 57–62.
62. Broadbent, D.; Dollimore, D.; Dollimore, J. The Thermal Decomposition of Oxalates. Part IX Decomposition of the Oxalate Complexes of Iron. *J. Chem. Soc.* **1967**, 451–454.
63. Broadbent, D.; Dollimore, D.; Dollimore, J. The thermal decomposition of oxalates. Part V. The thermal decomposition of nickel oxalate dihydrate. *J. Chem. Soc. A Inorganic, Phys. Theor.* **1966**, 278–281.
64. Dollimore, D. The thermal decomposition of oxalates. A review. *Termochimica Acta* **1987**, 117, 331–363.
65. Бордун, І. М.; Міков, М. М.; Товстюк, К. Д. Моделювання процесу дегідратації оксалату нікелю. *Фізика і хімія твердого тіла* **2002**, 3 (2), 246–248.
66. Корниенко, В. П.; Дубровская, М. Н.; Шаповалова, Г. М. Термическое разложение солевых твердых растворов. Термография двойных твердых растворов оксалатов металлов семейства железа. *Укр. хим. журнал* **1963**, 29 (3), 271–278.
67. Шаров, В. А.; Жиляев, В. А.; Никоненко, Е. А. О термическом разложении оксалатов марганца, железа, кобальта, никеля, цинка и их комплексов с -, гидразином в атмосфере аргона и воздуха. *Координац. химия* **1980**, 6 (23), 431–437.
68. Болдырев, В. В.; Невьянцев, И. С.; Михайлов, Ю. И.; Хайретдинов, Э. Ф. К вопросу о механизме термического разложения оксалатов.

- Кинетика и катализ* **1970**, 11 (2), 367–373.
69. Boldyrev, V. V. Thermal decomposition of silver oxalate. *Thermochim. Acta* **2002**, 388, 63–90.
 70. Dollimore, D.; Griffiths, D. L. Differential thermal analysis study of various oxalates in oxygen and nitrogen. *J. Therm. Anal.* **1970**, 2, 229–250.
 71. Brown, E.; Dollimore, D.; Galwey, A. K. Thermal Decomposition of Manganese(II) Oxalate in Vacuum and in Oxygen. **1972**, 1316–1324.
 72. Mohamed, M. A.; Galwey, A. K.; Halawy, S. A. A comparative study of the thermal reactivities of some transition metal oxalates in selected atmospheres. *Thermochim. Acta* **2005**, 429, 57–72.
 73. Колесников, В. Н.; Баумер, В. Н. Формы углерода, образующиеся при термоллизе оксалатов металлов подгруппы железа. *Вісник Харківського національного університету* **2010**, 932 (19), 139–143.
 74. Kolezyński, A.; Małeckı, A. Theoretical studies of thermal decomposition of anhydrous cadmium and silver oxalates: Part II. Correlations between the electronic structure and the ways of thermal decomposition. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2009**, 96, 167–173.
 75. L'vov, B. V. Kinetics and mechanism of thermal decomposition of nickel, manganese, silver, mercury and lead oxalates. *Thermochim. Acta* **2000**, 364, 99–109.
 76. Колесников, В. Н.; Корниенко, В. П.; Давыдов, В. Д. Исследование термоллиза оксалатов серебра и меди и формирования высокодисперсных порошков металлов. *Кинетика и катализ* **1972**, 13 (3), 665–672.
 77. Finch, A.; Jacobs, P. W. M.; Tompkins, F. C. The decomposition of silver oxalate. *J. Chem. Soc.* **1954**, 2053–2060.
 78. Zelimir, G.; Hubin, R.; Derouane, E. G. On the use of electron paramagnetic resonance to implement thermogravimetry data: the thermal decomposition of zinc oxalate dihydrate. *Thermochim. Acta* **1978**, 24 (2), 315–325.

79. Małecka, B.; Drozd-Cieśla, E.; Małecki, A. Mechanism and kinetics of thermal decomposition of zinc oxalate. *Thermochim. Acta* **2004**, *423*, 13–18.
80. Kolezyński, A.; Małecki, A. First principles studies of thermal decomposition of anhydrous zinc oxalate. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2009**, *96* (2), 645–651.
81. Saiyed, B. A. The Study Of Thermal Stability And Decomposition In Cadmium Oxalate Single Crystals. **2012**, *1* (8), 1–5.
82. Fatemi, N. S.; Dollimore, D.; Heal, G. R. Thermal decomposition of oxalates. Part 16. Thermal decomposition studies on cadmium oxalate. *Thermochim. Acta* **1982**, *54*, 167–180.
83. Brown, M. E.; Dollimore, D.; Galwey, A. K. Thermochemistry of decomposition of manganese (II) oxalate dihydrate. *Thermochim. Acta* **1977**, *21* (1), 103–110.
84. Boyanov, B.; Khadzhiev, D.; Vasilev, V. Study of thermal decomposition of $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Thermochim. Acta* **1985**, *93*, 89–92.
85. Macklen, E. D. Influence of Atmosphere on the Thermal Decomposition of Ferrous Oxalate Dihydrate. **1967**, *29*, 1229–1234.
86. Hermanek, M.; Zboril, R.; Mashlan, M.; MacHala, L.; Schneeweiss, O. Thermal behaviour of iron(II) oxalate dihydrate in the atmosphere of its conversion gases. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1273–1280.
87. Viswanathan, B.; Gopalakrishnan, J.; Srinivasan, V.; Sastri, M. V. C. Thermal decomposition of hydrated iron(II) oxalate and manganese(II) oxalate in vacuum. *J. Therm. Anal.* **1971**, *3*, 429–431.
88. Nikumb, A. K.; Athare, A. E.; Raut, V. B. A study of the thermal decomposition of cobalt (II) and nickel (II) oxalate dihydrate using direct current electrical conductivity measurements. *Thermochim. Acta* **1991**, *186*, 217–233.
89. Majumdar, S.; Sharma, I. G.; Bidaye, A. C.; Suri, A. K. A study on isothermal kinetics of thermal decomposition of cobalt oxalate to cobalt.

- Thermochim. Acta* **2008**, 473, 45–49.
90. Mehandjiev, D.; Nikolova-Zhecheva, E. Mechanism of the decomposition of cobaltous compounds in vacuo. *Thermochim. Acta* **1980**, 37 (2), 145–154.
 91. Bakcsy, G.; Hegedüs, A. J. Zur thermischen zersetzung der 3d-übergangsmetalloxalate. *Thermochim. Acta* **1974**, 10 (4), 399–408.
 92. Osaki, K.; Nakai, Y.; Watanabé, T. The Crystal Structures of Magnesium Formate Dihydrate and Manganous Formate Dihydrate. *J. Phys. Soc. Japan* **1964**, 19, 717–723.
 93. Weber, B. Y. G. Iron (II) Formate Dihydrate. *Acta Crystallogr.* **1980**, B36 (12), 3107–3109.
 94. Kaufman, A.; Afshar, C.; Rossi, M.; Zacharias, D. E.; Glusker, J. P. Metal ion coordination in cobalt formate dihydrate. *Struct. Chem.* **1993**, 4 (3), 191–198.
 95. Krogmann, K.; Mattes, R. Die Kristallstruktur von Nickel formiat, Ni(HCOO)₂.2H₂O. *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* **1963**, 118 (8), 291–302.
 96. Lipton, A. S.; Smith, M. D.; Adams, R. D.; Ellis, P. D.; Carolina, S. X-ray Crystal Structure of Zinc Formate Dihydrate. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124 (3), 410–414.
 97. Post, M. L.; Trotter, J. Cadmium (II) Formate Dihydrate. *Acta Crystallogr.* **1974**, B30 (7), 1880–1882.
 98. Khimchenko, Y. I.; Vasilenko, V. P.; Radkevich, L. S.; Myalkovskii, V. V.; Chubar, T. V.; Chegoryan, V. M. Decomposition of Iron, Cobalt, Nickel and Copper Formate. **1977**, 5 (5), 327–332.
 99. Baraldi, P. Thermal behaviour of metal carboxylates: Metal formates. *Spectrochim. Acta* **1979**, 35A, 1003–1007.
 100. Rodríguez-Carvajal, J. A program for analysis of diffraction patterns: FullProf. **2003**, No. November.
 101. Rietveld, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for

- structure refinement. *Acta Crystallogr.* **1967**, 22 (1), 151–152.
102. Rietveld, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2 (2), 65–71.
103. Favre-Nicolin, V.; Černý, R. FOX, 'free objects for crystallography'; a modular approach to ab initio structure determination from powder diffraction. *J. Appl. Crystallogr.* **2002**, 35 (6), 734–743.
104. Fugassi, J. P.; Cowan, G. A. Method of making silver formate. 2,630,444, 1953.
105. Sheldrick, G. M. A short history of SHELX. *Acta Crystallogr.* **2008**, A64, 112–122.
106. Farrugia, L. J. WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32 (4), 837–838.
107. Spek, A. L. Structure validation in chemical crystallography. *Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr.* **2009**, 65 (2), 148–155.
108. Macrae, C. F.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Shields, G. P.; Taylor, R.; Towler, M.; Van De Streek, J. Mercury: Visualization and analysis of crystal structures. *J. Appl. Crystallogr.* **2006**, 39 (3), 453–457.
109. Momma, K.; Izumi, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, 44 (6), 1272–1276.
110. Dong, C. PowderX: Windows-95-based program for powder X-ray diffraction data processing. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32 (4), 838.
111. Werner, P. E.; Eriksson, L.; Westdahl, M. TREOR, a semi-exhaustive trial-and-error powder indexing program for all symmetries. *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, 18 (5), 367–370.
112. Visser, J. W. Fully Automatic Program for Finding the Unit Cell From Powder Data. *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2 (3), 89–95.
113. Rietveld, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2 (2), 65–71.

114. Rodriguez-Carvajal, J.; Roisnel, T. FullProf.98 and WinPLOTR New Windows 99/NT Applications for Diffraction, Commission for Powder Diffraction, International Union of Crystallography. *Newsletter* **1998**, 20, 35–36.
115. Xia, B.; Lenggoro, I. W.; Okuyama, K. Preparation of Nickel Powders by Spray Pyrolysis of Nickel Formate. *J. Am. Ceram. Soc.* **2001**, 84 (7), 1425–1432.
116. Puzan, A. N.; Baumer, V. N.; Lisovytskiy, D. V.; Mateychenko, P. V. Structure disordering and thermal decomposition of manganese oxalate dihydrate, $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *J. Solid State Chem.* **2018**, 260, 87–94.
117. Пузан, А. Н.; Баумер, В. Н. Исследование структуры карбоната марганца, оксалата марганца и продуктов их термолиза, III Всеукраїнська наукова конференція студентів і аспірантів «Хімічні Каразінські читання-2011», 18–21 квітня, 2011, Тези доп. – Харків (Україна), **2011**, 26.
118. Пузан, А. Н. Рентгеноструктурное исследование оксалата марганца и продуктов его термолиза, X Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 17–19 квітня, 2012, Тези доп. – Харків (Україна), **2012**, 57.
119. Fichtner-Schmittler, H. On Some Features of X-Ray Powder Patterns of OD Structures. *Krist. und Tech.* **1979**, 14 (9), 1079–1088.
120. Fichtner, K. Order-disorder structures. *Comput. Math. with Appl.* **1988**, 16 (5–8), 469–477.
121. Schmittler, H. Zur OD-structur von oxalaten des typs $\text{XC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (X: Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}). *Mon. Dtsch. Akad. Wiss., Berl.* **1967**, 9, 445–462.
122. Puzan, A. N.; Baumer, V. N.; Lisovytskiy, D. V.; Mateychenko, P. V. Structure transformations in nickel oxalate dihydrate $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and nickel formate dihydrate $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ during thermal decomposition. *J.*

- Solid State Chem.* **2018**, 266, 133–142.
123. Puzan, A. N.; Baumer, V. N.; Vashchenko, V. V.; Sofronov, D. S. Polymorphism of anhydrous cadmium oxalate CdC_2O_4 . *J. Alloys Compd.* **2017**, 726, 751–757.
124. Puzan, A. N.; Baumer, V. N.; Mateychenko, P. V. Novel modification of anhydrous transition metal oxalates from powder diffraction. *Acta Crystallogr.* **2017**, C73, 911–916.
125. Пузан, А. Н.; Баумер, В. Н. Структура α -модификации безводных оксалатов переходных металлов, IV Всеукраїнська наукова конференція студентів і аспірантів «Хімічні Каразінські читання-2012», 23–26 квітня, 2012, Тези доп. – Харків (Україна), **2012**, 64.
126. Пузан, А. Н.; Баумер, В. Н. Исследование полиморфизма безводных оксалатов марганца и кадмия, V Всеукраїнська наукова конференція студентів і аспірантів «Хімічні Каразінські читання-2013», 22–25 квітня, 2013, Тези доп. – Харків (Україна), **2013**, 58–59.
127. Пузан, А.; Баумер, В. Поліморфні модифікації безводних оксалатів марганцю (MnC_2O_4) та кадмію (CdC_2O_4), XVI наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2017», 28–31 травня, 2017, Тези доп.- Львів(Україна), **2017**, Н61.
128. Puzan, A.; Baumer, V. Novel crystal modification of anhydrous MnC_2O_4 and CdC_2O_4 , IXth International Conference in Chemistry “Toulouse-Kiev”, June 4–9, 2017, abstract – Kyiv (Ukraine), **2017**, 222.
129. Пузан, А. М.; Баумер, В. М.; Лісовицький, Д. В. Дослідження кристалічної структури оксалатів марганцю та кадмію і продуктів їх термолізу. XIV наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2013», 26–29 травня, 2013, Тези доп. – Львів (Україна), **2013**, У22.
130. Schmidbaur, H.; Schier, A. Argentophilic interactions. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, 54 (3), 746–784.
131. Puzan, A. N.; Baumer, V. N.; Mateychenko, P. V. Structure and

- decomposition of the silver formate $\text{Ag}(\text{HCO}_2)$. *J. Solid State Chem.* **2017**, 246, 264–268.
132. Puzan, A.; Baumer, V.; Zatonvskiy, I. Anhydrous silver and lead formate: crystal structure and decomposition, VIIIth International Conference in Chemistry “Toulouse-Kiev”, June 1–4, 2015: abstract – Toulouse (France), **2015**. 86.
133. Пузан, А. Н.; Баумер, В. Н. Кристаллическая структура безводных формиатов свинца и серебра, XIX Українська конференція з неорганічної хімії. XIX Українська конференція з неорганічної хімії, 7–11 вересня, 2014, Тези доп. – Одеса (Україна), **2014**, 183.

ДОДАТОК А

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Puzan, A. N.; Baumer, V. N.; Mateychenko, P. V. Structure and decomposition of the silver formate $\text{Ag}(\text{HCO}_2)$. *J. Solid State Chem.* **2017**, 246, 264–268. (Видання входить до наукометричної бази даних Scopus) *Здобувачкою отримано сполуки для дослідження, проведено рентгеноструктурні дослідження сполук, обробка отриманих даних, підготовлено статтю до друку.*

2. Puzan, A. N.; Baumer, V. N.; Vashchenko, V. V.; Sofronov, D. S. Polymorphism of anhydrous cadmium oxalate CdC_2O_4 . *J. Alloys Compd.* **2017**, 726, 751–757. (Видання входить до наукометричної бази даних Scopus) *Здобувачкою виконано синтез, рентгеноструктурні дослідження сполук, обробка отриманих даних, підготовлено статтю до друку.*

3. Puzan, A. N.; Baumer, V. N.; Mateychenko, P. V. Novel modification of anhydrous transition metal oxalates from powder diffraction. *Acta Crystallogr. C* **2017**, 73(11), 911–916. *Здобувачкою отримано сполуки для дослідження, проведено рентгеноструктурні дослідження сполук, проведений розрахунок отриманих рентгенграм, підготовлено статтю до друку.*

4. Puzan, A. N.; Baumer, V. N.; Lisovytskiy, D. V.; Mateychenko, P. V. Structure disordering and thermal decomposition of manganese oxalate dihydrate, $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *J. Solid State Chem.* **2018**, 260, 87–94. (Видання входить до наукометричної бази даних Scopus) *Здобувачкою проведено синтез, виконано рентгеноструктурні дослідження та розрахунки для отриманих сполук, підготовлено статтю до друку.*

5. Puzan, A. N.; Baumer, V. N.; Lisovytskiy, D. V.; Mateychenko, P. V. Structure transformations in nickel oxalate dihydrate $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and nickel

formate dihydrate $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ during thermal decomposition. *J. Solid State Chem.* **2018**, 266, 133–142. (Видання входить до наукометричної бази даних Scopus) *Здобувачкою отримано сполуки для дослідження, проведено рентгеноструктурні дослідження сполук, обробка отриманих даних, підготовлено статтю до друку.*

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

6. Пузан А.Н. Исследование структуры карбоната марганца, оксалата марганца и продуктов их термоллиза / А.Н. Пузан, В.Н. Баумер // «Хімічні Каразінські читання – 2011» : III Всеукраїнська наукова конференція студентів і аспірантів, 18-21 квітня 2011 р. : Тези доп. – Харків, 2011. – С. 26. *Здобувачкою проведено синтез, виконано рентгеноструктурні дослідження та розрахунки для отриманих сполук, підготовлено усну доповідь.*

7. Пузан А. Н. Рентгеноструктурное исследование оксалата марганца и продуктов его термоллиза / А. Н. Пузан // X Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 17-19 квітня 2012 р. : Тези доп. – Харків, 2012. – С. 57. *Здобувачкою проведено синтез, виконано рентгеноструктурні дослідження та розрахунки для отриманих сполук, підготовлено усну доповідь.*

8. Пузан А.Н. Структура α -модификации безводных оксалатов переходных металлов / А.Н. Пузан, В.Н. Баумер // «Хімічні Каразінські читання – 2012» : IV Всеукраїнська наукова конференція студентів і аспірантів, 23-26 квітня 2012 р. : Тези доп. – Харків, 2012. – С. 64. *Здобувачкою отримано сполуки для дослідження, проведено рентгеноструктурні дослідження сполук, обробка отриманих даних, підготовлено усну доповідь.*

9. Пузан А.Н. Исследование полиморфизма безводных оксалатов марганца и кадмия / А.Н. Пузан, В.Н. Баумер, В.В. Ващенко // «Хімічні Каразінські читання – 2013» : V Всеукраїнська наукова конференція студентів і аспірантів, 22-25 квітня 2013 р. : Тези доп. – Харків, 2013. – С. 58–

59. *Здобувачкою проведено синтез, виконано рентгеноструктурні дослідження та розрахунки для отриманих сполук, підготовлено усну доповідь.*

10. Пузан А. М. Дослідження кристалічної структури оксалатів марганцю та кадмію і продуктів їх термолізу / А. М. Пузан, В. М. Баумер, Д. В. Лісовицький // «Львівські хімічні читання – 2013» : XIV наукова конференція, 26-29 травня 2013 р. : Тези доп. – Львів, 2013. – С. У22. *Здобувачкою отримано сполуки для дослідження, проведено рентгеноструктурні дослідження сполук, обробка отриманих даних, підготовлено усну доповідь.*

11. Пузан А. Н. Кристаллическая структура безводных формиатов свинца и серебра / А. Н. Пузан, В. Н. Баумер // XIX Українська конференція з неорганічної хімії, 7-11 вересня 2014 р. : Тези доп. – Одеса, 2014. – С. 183. *Здобувачкою проведено синтез, виконано рентгеноструктурні дослідження та розрахунки для отриманих сполук, підготовлено усну доповідь.*

12. Puzan A. Anhydrous silver and lead formate: crystal structure and decomposition / A. Puzan, V. Baumer, I. Zatovskiy // VIIIth International Conference in Chemistry “Toulouse-Kiev”, 1-4 June 2015 : abstract – Toulouse (France), 2015. – С. 86. *Здобувачкою отримано сполуки для дослідження, проведено рентгеноструктурні дослідження сполук, обробка отриманих даних, підготовлено постерну доповідь.*

13. Пузан А. Поліморфні модифікації безводних оксалатів марганцю (MnC_2O_4) та кадмію (CdC_2O_4) / А. Пузан, В. Баумер // «Львівські хімічні читання – 2017» : XVI наукова конференція, 28-31 травня 2017 р. : Тези доп. – Львів, 2017. – С. Н61. *Здобувачкою отримано сполуки для дослідження, проведено рентгеноструктурні дослідження сполук, обробка отриманих даних, підготовлено постерну доповідь.*

14. Puzan A. Novel crystal modification of anhydrous MnC_2O_4 and CdC_2O_4 / A. Puzan, V. Baumer // IXth International Conference in Chemistry

“Toulouse-Kiev”, 4-9 June 2017: abstract – Kyiv, 2017. – С. 222. Здобувачкою отримано сполуки для дослідження, проведено рентгеноструктурні дослідження сполук, обробка отриманих даних, підготовлено постерну доповідь.

ДОДАТОК Б

Таблиця Б1

Атомні координати та ізотропні або еквівалентні параметри теплових коливань (\AA^2) для α' - $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, та α'' - $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Атоми гідрогену визначені та уточнені фіксованими при відповідних не водневих атомах (модель «вершника»).

	α' - $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$				α'' - $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			
	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{ізо/екв}}$	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{ізо/екв}}$
Mn1	0	0,1756(1)	0,25	0,0241(1)	0	0,9255(1)	0,25	0,0274(3)
O1	0,0836(1)	0,4775(3)	0,4218(2)	0,0241(4)	0,0870(3)	0,6222(4)	0,4218(3)	0,0290(6)
O2	0,0846(1)	0,8728(3)	0,4214(2)	0,0255(4)	0,0883(3)	0,2281(4)	0,4222(3)	0,0269(6)
C1	0,0493(2)	0,6737(4)	0,3500(2)	0,0183(5)	0,0496(4)	0,4246(6)	0,3492(4)	0,0221(7)
O3	0,1863(2)	0,1809(3)	0,2579(2)	0,0300(4)	0,1789(3)	0,9320(5)	0,2418(4)	0,0327(6)
H3a	0,259(2)	0,088(3)	0,338(2)	0,045	0,255(3)	0,843(7)	0,327(3)	0,049
H3b	0,163(2)	0,140(5)	0,159(1)	0,045	0,154(4)	0,855(6)	0,142(2)	0,049

Таблиця Б2

Атомні координати та ізотропні або еквівалентні параметри теплових коливань (\AA^2) для $\beta\text{-MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Атоми гідрогену визначені та уточнені фіксованими при відповідних не водневих атомах (модель «вершника»).

	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{ізо/екв}}$		x/a	y/b	z/c	$U_{\text{ізо/екв}}$
Mn1	0,0003(2)	0,0799(2)	0,2506(1)	0,0253(1)	O11	0,0696(5)	0,239(1)	0,4971(4)	0,0259(3)
Mn2	0,2497(2)	0,2306(3)	0,4996(1)	0,0253(1)	H11a	0,0459	0,3210	0,5402	0,039
Mn3	0,4989(2)	0,0781(3)	0,7489(1)	0,0253(1)	H11b	0,0418	0,2775	0,4534	0,039
Mn4	0,7504(2)	0,2252(3)	0,9976(1)	0,0253(1)	O12	0,4298(5)	0,222(1)	0,5025(4)	0,0259(3)
C1	-0,0012(8)	0,5740(6)	0,2006(2)	0,0165(4)	H12a	0,4563	0,2975	0,5474	0,039
C2	-0,0057(8)	0,5743(6)	0,2995(2)	0,0165(4)	H12b	0,4555	0,3034	0,4597	0,039
C3	0,2537(7)	0,7313(6)	0,4513(2)	0,0165(4)	O13	0,5001(1)	0,3838(5)	0,6632(2)	0,0212(2)
C4	0,2574(7)	0,7272(6)	0,5506(2)	0,0165(4)	O14	0,4942(1)	0,3849(5)	0,8350(2)	0,0212(2)
C5	0,4992(9)	0,5807(6)	0,7001(2)	0,0165(4)	O15	0,4981(1)	0,7795(5)	0,6643(2)	0,0212(2)
C6	0,4957(9)	0,5837(6)	0,7993(2)	0,0165(4)	O16	0,4922(1)	0,7810(5)	0,8356(2)	0,0212(2)
C7	0,7488(8)	0,7254(6)	0,9501(2)	0,0165(4)	O17	0,3109(6)	0,088(1)	0,7463(5)	0,0259(3)
C8	0,7472(8)	0,7343(6)	1,0490(2)	0,0165(4)	H17a	0,2843	0,0423	0,7955	0,039
O1	-0,0034(1)	0,3770(5)	0,1639(2)	0,0212(2)	H17b	0,2834	-0,0167	0,7101	0,039
O2	-0,0025(1)	0,3765(5)	0,3356(2)	0,0212(2)	O18	0,6827(6)	0,090(1)	0,7527(5)	0,0259(3)
O3	0,0043(1)	0,7722(5)	0,1643(2)	0,0212(2)	H18a	0,7132	-0,0360	0,7846	0,039
O4	0,0052(1)	0,7717(5)	0,3360(2)	0,0212(2)	H18b	0,7047	0,0410	0,7092	0,039
O5	-0,1845(6)	0,097(1)	0,2445(5)	0,0259(3)	O19	0,7488(1)	0,5278(5)	0,9134(2)	0,0212(2)

Продовження таблиці Б2

H5a	-0,2114	0,0914	0,2954	0,039	O20	0,7503(1)	0,5354(5)	1,0850(2)	0,0212(2)
H5b	-0,2113	-0,0282	0,2196	0,039	O21	0,7443(1)	0,9239(5)	0,9144(2)	0,0212(2)
O6	0,1885(6)	0,097(1)	0,2578(5)	0,0259(3)	O22	0,7457(1)	0,9305(5)	1,0862(2)	0,0212(2)
H6a	0,2145	0,1150	0,2064	0,039	O23	0,5690(5)	0,238(1)	0,9974(4)	0,0259(3)
H6b	0,2163	-0,0388	0,2743	0,039	H23a	0,5426	0,2302	0,9454	0,039
O7	0,2563(1)	0,5320(5)	0,4156(2)	0,0212(2)	H23b	0,5447	0,3718	1,0160	0,039
O8	0,2479(1)	0,5295(5)	0,5867(2)	0,0212(2)	O24	0,9267(6)	0,234(1)	1,0014(4)	0,0259(3)
O9	0,2552(1)	0,9274(5)	0,4138(2)	0,0212(2)	H24a	0,9539	0,2941	0,9548	0,039
O10	0,2468(1)	0,9255(5)	0,5853(2)	0,0212(2)	H24b	0,9544	0,2960	1,0426	0,039

Геометричні характеристики (Å, °) для α' - $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Mn1–O1 ¹	2,173(3)	Mn1–O2 ³	2,174(3)	O1–C1	1,243(4)
Mn1–O1	2,173(3)	Mn1–O3	2,187(3)	O2–C1	1,256(4)
Mn1–O2 ²	2,174(3)	Mn1–O3 ¹	2,187(3)	C1–C1 ¹	1,567(6)
O1 ¹ –Mn1–O1	76,62(13)	O3 ¹ –Mn1–O1 ¹	89,98(10)	O3 ¹ –Mn1–O3	178,41(15)
O2 ³ –Mn1–O1	179,57(8)	O3 ¹ –Mn1–O1	88,77(9)	C1–O1–Mn1	114,8(2)
O2 ² –Mn1–O1	103,54(9)	O3–Mn1–O1 ¹	88,77(9)	C1–O2–Mn1 ⁴	115,4(2)
O2 ² –Mn1–O1 ¹	179,57(8)	O3–Mn1–O2 ²	90,84(10)	O2–C1–O1	126,6(3)
O2 ³ –Mn1–O1 ¹	103,54(9)	O3 ¹ –Mn1–O2 ³	90,84(10)	C1 ¹ –C1–O1	116,93(19)
O2 ³ –Mn1–O2 ²	76,30(13)	O3 ¹ –Mn1–O2 ²	90,42(10)	C1 ¹ –C1–O2	116,45(19)
O3–Mn1–O1	89,98(10)	O3–Mn1–O2 ³	90,42(10)		

Операції симетрії для отримання еквівалентних атомів:

(1) $-x, y, 1/2-z$; (2) $x, -1+y, z$; (3) $-x, -1+y, 1/2-z$; (4) $-x, 1+y, 1/2-z$.

Таблиця Б4

Геометричні характеристики (Å, °) для α'' - $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Mn1–O1 ¹	2,170(3)	Mn1–O2 ³	2,169(3)	O1–C1	1,247(4)
Mn1–O1	2,170(3)	Mn1–O3	2,185(3)	O2–C1	1,245(4)
Mn1–O2 ²	2,169(3)	Mn1–O3 ¹	2,185(3)	C1–C1 ¹	1,545(7)
O1–Mn1–O1 ¹	76,30(14)	O3–Mn1–O1	90,56(11)	O3–Mn1–O3 ¹	178,10(15)
O2 ² –Mn1–O1 ¹	103,55(9)	O3–Mn1–O1 ¹	90,93(10)	C1–O1–Mn1 ¹	114,8(2)
O2 ³ –Mn1–O1 ¹	179,59(9)	O3 ¹ –Mn1–O1	90,93(10)	C1–O2–Mn1 ⁴	114,3(2)
O2 ³ –Mn1–O1	103,55(9)	O3 ¹ –Mn1–O2 ³	89,82(10)	O2–C1–O1	125,5(3)
O2 ² –Mn1–O1	179,59(9)	O3–Mn1–O2 ²	89,82(10)	C1 ¹ –C1–O1	117,1(2)
O2 ² –Mn1–O2 ³	76,61(13)	O3–Mn1–O2 ³	88,69(10)	C1 ¹ –C1–O2	117,33(19)
O3 ¹ –Mn1–O1 ¹	90,56(11)	O3 ¹ –Mn1–O2 ²	88,69(10)		

Операції симетрії для отримання еквівалентних атомів:

(1) $-x, y, 1/2-z$; (2) $-x, 1+y, 1/2-z$; (3) $x, 1+y, z$; (4) $x, -1+y, z$

Геометричні характеристики (Å, °) для β - $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Mn1–O1	2,1503	Mn2–O10 ²	2,1777	C5–C6	1,5463
Mn1–O3 ¹	2,1925	O10–C4	1,2487	Mn3–O18	2,1947
O3–C1	1,2535	Mn2–O11	2,1494	O14–C6	1,2497
Mn1–O2	2,1305	O7–C3	1,2531	Mn4–O19	2,1463
Mn1–O4 ¹	2,1850	C3–C4	1,5464	Mn4–O21 ⁴	2,1359
O4–C2	1,2525	Mn2–O12	2,1535	O21–C7	1,2494
Mn1–O5	2,2043	O8–C4	1,2518	Mn4–O20	2,2150
O1–C1	1,2472	Mn3–O13	2,1798	Mn4–O22 ⁴	2,1600
C1–C2	1,5439	Mn3–O15 ³	2,1349	O22–C8	1,2465
Mn1–O6	2,2416	O15–C5	1,2494	Mn4–O23	2,1694
O2–C2	1,2469	Mn3–O14	2,1903	O19–C7	1,2508
Mn2–O7	2,1459	Mn3–O16 ³	2,1481	C7–C8	1,5415
Mn2–O9 ²	2,1689	O16–C6	1,2473	Mn4–O24	2,1169
O9–C3	1,2488	Mn3–O17	2,2358	O20–C8	1,2513
Mn2–O8	2,1605	O13–C5	1,2477		
O1–Mn1–O2	77,30	O7–Mn2–O11	91,24	O14–Mn3–O17	87,21
O1–Mn1–O3 ¹	103,25	O7–Mn2–O10 ²	178,91	O14–Mn3–O16 ³	103,15
O2–Mn1–O6	87,65	O8–Mn2–O9 ²	178,69	O17–Mn3–O16 ³	89,13
O5–Mn1–O6	174,50	O11–Mn2–O9 ²	92,76	O15 ³ –Mn3–O16 ³	77,15
O6–Mn1–O3 ¹	92,08	O12–Mn2–O10 ²	89,89	C5–O15–Mn3 ⁷	115,38
Mn1–O1–C1	113,81	Mn2–O8–C4	113,80	O13–C5–C6	118,08
C2–O4–Mn1 ⁵	115,38	O7–C3–O9	125,55	O14–C6–C5	115,85
O3–C1–C2	117,10	O8–C4–O10	126,04	O19–Mn4–O20	75,57
O4–C2–C1	116,41	O7–Mn2–O12	89,05	O19–Mn4–O21 ⁴	105,06
O1–Mn1–O5	85,95	O8–Mn2–O11	88,29	O20–Mn4–O24	88,91
O1–Mn1–O4 ¹	178,55	O8–Mn2–O10 ²	103,18	O23–Mn4–O24	176,42
O2–Mn1–O3 ¹	179,39	O11–Mn2–O10 ²	89,82	O24–Mn4–O21 ⁴	92,91
O5–Mn1–O3 ¹	92,56	O9 ² –Mn2–O10 ²	76,05	Mn4–O19–C7	114,94
O6–Mn1–O4 ¹	89,69	C3–O9–Mn2 ⁴	113,68	C8–O22–Mn4 ⁸	112,23
Mn1–O2–C2	114,89	O7–C3–C4	115,06	O21–C7–C8	114,13
O1–C1–O3	125,69	O8–C4–C3	117,95	O22–C8–C7	120,05

Продовження таблиці Б5

O2–C2–O4	125,91	O13–Mn3–O14	75,61	O19–Mn4–O23	88,76
O1–Mn1–O6	90,11	O13–Mn3–O15 ³	104,05	O19–Mn4–O22 ⁴	177,14
O2–Mn1–O5	87,74	O14–Mn3–O18	89,75	O20–Mn4–O21 ⁴	178,07
O2–Mn1–O4 ¹	104,12	O17–Mn3–O18	176,42	O23–Mn4–O21 ⁴	90,58
O5–Mn1–O4 ¹	94,35	O18–Mn3–O15 ³	91,77	O24–Mn4–O22 ⁴	92,18
O3 ¹ –Mn1–O4 ¹	75,32	Mn3–O13–C5	114,79	Mn4–O20–C8	115,69
C1–O3–Mn1 ⁵	114,99	C6–O16–Mn3 ⁷	113,86	O19–C7–O21	126,19
O1–C1–C2	117,20	O15–C5–C6	115,75	O20–C8–O22	125,76
O2–C2–C1	116,54	O16–C6–C5	117,78	O19–Mn4–O24	89,58
O7–Mn2–O8	76,62	O13–Mn3–O17	89,30	O20–Mn4–O23	87,60
O7–Mn2–O9 ²	104,13	O13–Mn3–O16 ³	178,04	O20–Mn4–O22 ⁴	102,21
O8–Mn2–O12	91,69	O14–Mn3–O15 ³	178,44	O23–Mn4–O22 ⁴	89,35
O11–Mn2–O12	179,70	O17–Mn3–O15 ³	91,27	O21 ⁴ –Mn4–O22 ⁴	77,11
O12–Mn2–O9 ²	87,25	O18–Mn3–O16 ³	93,40	C7–O21–Mn4 ⁸	116,26
Mn2–O7–C3	115,99	Mn3–O14–C6	115,65	O19–C7–C8	119,58
C4–O10–Mn2 ⁴	116,04	O13–C5–O15	126,13	O20–C8–C7	114,19
O9–C3–C4	119,23	O14–C6–O16	126,37		
O10–C4–C3	114,38	O13–Mn3–O18	88,12		

Операції симетрії для отримання еквівалентних атомів:

- (1) $x, -1+y, z$; (2) $x, -1+y, z$; (3) $x, -1+y, z$; (4) $x, -1+y, z$; (5) $x, 1+y, z$; (6) $x, 1+y, z$;
 (7) $x, 1+y, z$; (8) $x, 1+y, z$

Таблиця Б6

Водневі зв'язки (\AA , $^\circ$) для α' - $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, α'' - $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та для β - $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

α' - $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$				
$D - \text{H} \cdots A$	$D - \text{H}$	$\text{H} \cdots A$	$D \cdots A$	$D - \text{H} \cdots A$
$\text{O3-H3b} \cdots \text{O1}^1$	0,90(2)	1,96(1)	2,774(2)	149,5(2)
$\text{O3-H3a} \cdots \text{O2}^2$	0,88(2)	1,94(1)	2,790(2)	165(2)

Операції симетрії для отримання еквівалентних атомів:

(1) $x, 1-y, -1/2+z$; (2) $1/2-x, 1/2-y, 1-z$.

α'' - $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$				
$D - \text{H} \cdots A$	$D - \text{H}$	$\text{H} \cdots A$	$D \cdots A$	$D - \text{H} \cdots A$
$\text{O3-H3a} \cdots \text{O1}^1$	0,93(3)	2,02(2)	2,775(4)	138(3)
$\text{O3-H3b} \cdots \text{O2}^2$	0,93(3)	1,84(2)	2,758(4)	167(3)

Операції симетрії для отримання еквівалентних атомів:

(1) $1/2-x, 1/2-y, 1-z$; (2) $x, 1-y, -1/2+z$.

β - $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$				
$D - \text{H} \cdots A$	$D - \text{H}$	$\text{H} \cdots A$	$D \cdots A$	$D - \text{H} \cdots A$
$\text{O3-H3a} \cdots \text{O2}^1$	0,92(3)	1,95(3)	2,774(4)	149(2)
$\text{O3-H3b} \cdots \text{O3}^2$	0,92(3)	2,33(3)	3,253(5)	178(4)

Операції симетрії для отримання еквівалентних атомів:

(1) $1/2+x, -1/2-y, 1/2+z$; (2) $1/2-x, 1/2+y, 1/2-z$.

Таблиця Б7

**Атомні координати та ізотропні або еквівалентні параметри теплових
коливань (\AA^2) для $\gamma\text{-MnC}_2\text{O}_4$**

	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{ізо/екв}}$
Mn1	0,5	0,5939(2)	0,17985(15)	0,0229(10)
C3	0,4862(14)	0,06595(10)	0,07418(15)	0,0180(10)
O5	0,473(3)	-0,04771(14)	0,1897(2)	0,0180(10)
O6	0,5	0,27839(8)	0,06776(7)	0,0180(10)
C4	0,5140(14)	-0,06748(10)	-0,07361(15)	0,0180(10)
O7	0,5	-0,27779(8)	-0,06802(7)	0,0180(10)
O8	0,528(3)	0,04884(14)	-0,1899(2)	0,0180(10)
C2	-0,1072(4)	0,526(3)	0	0,0239(12)
O4	-0,1800(7)	0,592(5)	0,1172(11)	0,0239(12)
O3	-0,1931(7)	0,479(5)	-0,1176(11)	0,0239(12)
C1	0,1077(4)	0,478(3)	0,0021(6)	0,0239(12)
O1	0,1935(7)	0,522(5)	0,1183(11)	0,0239(12)
O2	0,1802(7)	0,411(5)	-0,1171(11)	0,0239(12)

Геометричні характеристики (Å, °) для γ -MnC₂O₄

Mn1—O5 ¹	2,116 (3)	Mn1—O3 ⁶	2,299 (8)	O5—C3	1,241 (3)
Mn1—O6	2,1131 (18)	Mn1—O3 ⁷	2,327 (10)	C4—O7	1,2414 (11)
Mn1—O6 ²	2,3550 (16)	Mn1—O1	2,295 (8)	C4—O7	1,2414 (11)
Mn1—O7 ¹	2,3583 (16)	Mn1—O1 ⁵	2,324 (10)	C4—O8	1,256 (3)
Mn1—O7 ³	2,1151 (18)	Mn1—O2 ²	2,350 (5)	C2—O4	1,242 (15)
Mn1—O8 ²	2,110 (3)	Mn1—O2 ⁷	2,238 (9)	C2—O3	1,256 (12)
Mn1—O8 ²	2,110 (3)	C3—O5	1,241 (3)	C2—C1	1,558 (6)
Mn1—O4 ⁴	2,351 (5)	C3—O6	1,2541 (11)	C1—O1	1,241 (12)
Mn1—O4 ⁵	2,236 (9)	C3—C4	1,559 (2)	C1—O2	1,256 (15)
O5 ¹ —Mn1—O7 ¹	73,88 (11)	O8 ⁹ —Mn1—O3 ¹⁰	96,0 (10)		
O5 ¹ —Mn1—O4 ⁴	96,0 (10)	O4 ⁴ —Mn1—O1	150,0 (4)		
O5 ¹ —Mn1—O1	96,2 (10)	O4 ⁵ —Mn1—O1 ⁵	72,4 (4)		
O5 ⁸ —Mn1—O6	153,39 (12)	O3 ⁶ —Mn1—O2 ²	149,7 (4)		
O6—Mn1—O7 ¹	80,06 (7)	O3 ⁷ —Mn1—O2 ⁷	72,2 (4)		
O6—Mn1—O4 ⁴	83,1 (7)	O5—C3—O6	125,5 (2)		
O6—Mn1—O1	73,9 (6)	O5—C3—C4	117,2 (3)		
O6 ² —Mn1—O7 ³	80,10 (7)	O6—C3—C4	116,84 (13)		
O6 ² —Mn1—O8 ²	74,00 (11)	C3—C4—O7	117,13 (13)		
O6 ² —Mn1—O3 ⁶	80,1 (5)	C3—C4—O8	116,7 (3)		
O6 ² —Mn1—O2 ²	77,1 (3)	O7—C4—O8	125,6 (2)		
O7 ¹ —Mn1—O4 ⁴	77,0 (3)	O4—C2—O3	125,8 (17)		
O7 ¹ —Mn1—O1	80,2 (5)	O4—C2—C1	117,2 (11)		
O7 ³ —Mn1—O8 ²	153,51 (12)	O3—C2—C1	116,8 (8)		
O7 ³ —Mn1—O3 ⁶	73,8 (6)	C2—C1—O1	117,3 (8)		
O7 ³ —Mn1—O2 ²	82,8 (7)	C2—C1—O2	116,8 (11)		
O8 ² —Mn1—O2 ²	96,6 (10)	O1—C1—O2	125,8 (17)		

Операції симетрії для отримання еквівалентних атомів:

- (1) $x, y+1, z$; (2) $x, -y+1, -z$; (3) $x, -y, -z$; (4) $x+1, y, z$; (5) $-x+1/2, y, -z+1/2$;
 (6) $x+1, -y+1, -z$; (7) $-x+1/2, -y+1, z+1/2$; (8) $-x+1, y+1, z$; (9) $-x+1, -y+1, -z$;
 (10) $-x, -y+1, -z$.

Таблиця Б9

**Атомні координати та ізотропні або еквівалентні параметри теплових
коливань (\AA^2) для $\gamma\text{-CdC}_2\text{O}_4$**

	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{ізо/екв}}$
Cd1	0,5	0,5928(2)	0,18071(15)	0,0338(12)
C3	0,5	0,061508(11)	0,074007(6)	0,045(2)
O5	0,5	-0,053397(15)	0,185260(7)	0,045(2)
O6	0,5	0,269751(10)	0,069432(10)	0,045(2)
C1	0,10583(14)	0,5236(10)	-0,00119(19)	0,031(3)
O2	0,1859(3)	0,485(2)	-0,1174(4)	0,031(3)
O1	0,17754(16)	0,6038(9)	0,11013(18)	0,031(3)
C2	-0,10387(14)	0,4804(10)	0,00352(19)	0,031(3)
O3	-0,18071(16)	0,4383(9)	-0,11454(18)	0,031(3)
O4	-0,1841(3)	0,523(2)	0,1193(4)	0,031(3)

Таблиця Б10

Геометричні хаактристики (Å, °) для γ -CdC₂O₄

C1–O1	1,253(4)	O1–O4	2,694(3)	Cd–O3 ³	2,4239(13)
C1–C2	1,558(2)	O2–O3	2,699(3)	Cd–O3 ⁴	2,3190(19)
C1–O2	1,247(4)	O3–O4	2,224(5)	Cd–O4 ⁵	2,419(3)
C2–O3	1,255(3)	O5–O6	2,22202(12)	Cd–O4	2,329(4)
C2–O4	1,249(5)	Cd–O1	2,4496(13)	Cd–O5 ¹	2,1320(12)
C3–O5	1,24058(10)	Cd–O1	2,3323(19)	Cd–O6	2,2007(12)
C3–O6	1,25500(9)	Cd–O2 ²	2,417(3)	Cd–O6 ²	2,4583(14)
O1–O2	2,225(6)	Cd–O2 ⁴	2,359(4)		
O5–C3–O6	125,841(11)	O5 ¹ –Cd–O2 ²	101,3(4)		
O4–C2–O3	125,3(5)	O5 ¹ –Cd–O2 ⁴	100,4(4)		
O4–C2–C1	117,0(3)	O5 ¹ –Cd–O3 ³	94,56(15)		
O3–C2–C1	116,8(2)	O5 ¹ –Cd–O3 ⁴	93,53(16)		
C2–C1–O1	117,0(3)	O5 ¹ –Cd–O4 ^v	100,4(4)		
C2–C1–O2	117,2(3)	O5 ¹ –Cd–O4	99,6(4)		
O1–C1–O2	125,7(5)	O5 ¹ –Cd–O6	153,26(5)		
O5 ¹ –Cd–O1	88,90(13)	O5 ¹ –Cd–O6 ²	71,45(5)		
O5 ¹ –Cd–O1	87,57(15)				

Операції симетрії для отримання еквівалентних атомів:

(1) $x, y+1, z$; (2) $x, -y+1, -z$; (3) $x+1, -y+1, -z$; (4) $-x+1/2, -y+1, z+1/2$; (5) $x+1, y, z$

Таблиця Б11

Атомні координати та ізотропні або еквівалентні параметри теплових коливань (\AA^2) для AgHCO_2 . Атоми гідрогену визначені та уточнені фіксованими при відповідних не водневих атомах (модель «вершника»).

	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{ізо/екв}}$
Ag1	0,37839(3)	0,61066(2)	0,03804(3)	0,04001(6)
O1	0,3339(3)	0,47650(19)	0,3134(2)	0,0422(5)
O2	0,5309(3)	0,31090(17)	0,2821(2)	0,0379(5)
C1	0,4102(4)	0,3770(2)	0,3769(4)	0,0313(6)
H1	0,378(3)	0,351(2)	0,513(3)	0,014(5)

Таблиця Б12

Геометричні характеристики для структури AgHCO_2 (Å, °)

Ag1–O1	2,2830(17)	Ag1–Ag1 ¹	2,9176(5)	O2–Ag1 ¹	2,3171(16)
Ag1–O2 ¹	2,3171(16)	O1–C1	1,236(3)	O2–Ag1 ⁵	2,4671(18)
Ag1–O2 ²	2,4671(18)	O1–Ag1 ⁴	2,5168(19)	C1–H1	0,95(2)
Ag1–O1 ³	2,5168(19)	O2–C1	1,259(3)		
O1–Ag1–O2 ¹	161,87(6)	C1–O1–Ag1	135,02(18)		
O1–Ag1–O2 ²	100,45(6)	C1–O1–Ag1 ⁴	122,25(16)		
O2 ¹ –Ag1–O2 ²	93,04(4)	Ag1–O1–Ag1 ⁴	101,35(7)		
O1–Ag1–O1 ³	91,74(6)	C1–O2–Ag1 ¹	115,75(16)		
O2 ¹ –Ag1–O1 ³	81,11(6)	C1–O2–Ag1 ⁴	114,05(15)		
O2 ² –Ag1–O1 ³	153,54(7)	Ag1 ¹ –O2–Ag1 ⁵	130,12(8)		
O1–Ag1–Ag1 ¹	74,59(5)	O1–C1–O2	126,3(2)		
O2 ¹ –Ag1–Ag1 ¹	87,71(5)	O1–C1–H1	115,8(13)		
O2 ² –Ag1–Ag1 ¹	125,93(5)	O1–C1–H1	117,8(14)		
O1 ³ –Ag1–Ag1 ¹	79,86(5)				

Операції симетрії для отримання еквівалентних атомів:

- (1) $-x+1, -y+1, -z$; (2) $-x+1, y+1/2, -z+1/2$; (3) $-x+1/2, y, z-1/2$; (4) $-x+1/2, y, z+1/2$;
 (5) $-x+1, y-1/2, -z+1/2$