

**ЛАВРИК Р. В.**

*СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ  
ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОДВІЙНИХ ФОСФАТІВ ЛУЖНИХ ТА  
3d-МЕТАЛІВ (Mn, Co, Ni)*

**МОНОГРАФІЯ**

**Київ – 2023**

УДК 546.185.7.07

**Рецензенти:**

Теребіленко К.В., д.х.н., доцент, доцент кафедри неорганічної хімії  
Київського національного університету імені Тараса Шевченка

Ковшун Л.О., д.т.н., професор, завідувач кафедри загальної, органічної та  
фізичної хімії НУБіП України

Заславський О.М., д.х.н., професор, вчений секретар Українського державного  
науково-дослідного інституту «Ресурс»

Рекомендовано до друку Вченою Радою Національного університету  
біоресурсів і природокористування (протокол №10 від 26 квітня 2023р.).

**Автор: Лаврик Р.В. Синтез та дослідження фізико-хімічних  
властивостей подвійних фосфатів лужних та 3d-металів (Mn, Co, Ni)  
Монографія / Лаврик Р.В. – Київ : Експо-друк, 182с.**

Вперше проведено систематичне дослідження розчинності та взаємодії оксиду  $Mn_2O_3$  в розплавлених фосфатах лужних металів у широкому діапазоні температур та мольних співвідношень  $M_2O:P_2O_5$ . Досліджено вплив відповідних фторидів лужних металів на взаємодію та розчинність оксидів  $Mn_2O_3$ ,  $NiO$  та  $CoO$  в фосфатних та фторидофосфатних розплавах  $M_2O-P_2O_5-Me_xO_y-MF$ . В результаті проведених досліджень синтезовано 40 сполук, з яких 10 одержано вперше. Проведено повний рентгеноструктурний аналіз 9 подвійних фосфатів лужних металів та мангану і кобальту (II). Одержано нові складні подвійні фосфати лужних металів та мангану, що містять різні фосфатні аніони. Показана можливість синтезу подвійних фосфатів лужних металів та мангану (III) при використанні нітратів лужних металів в ролі окисника. Встановлено умови утворення фосфатних сполук та досліджено їх деякі фізико-хімічні властивості. Запропоновано ряд систем для вирощування монокристалів подвійних фосфатів лужних та 3d-металів.

**Монографія може бути використана у закладах вищої освіти, наукових установах та при викладанні спецкурсів для студентів та аспірантів "Хімія розплавлених солей" та "Хімічні реакції в розплавах".**

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ БІОРЕСУРСІВ І  
ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ УКРАЇНИ**

ЛАВРИК Р. В.

*СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ  
ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОДВІЙНИХ ФОСФАТІВ ЛУЖНИХ ТА  
3d-МЕТАЛІВ (Mn, Co, Ni)*

**МОНОГРАФІЯ**

**Київ – 2023**

## ЗМІСТ

ВСТУП	7
РОЗДІЛ 1. Подвійні фосфати	10
1.1. Конденсовані фосфати	10
1.2. Синтез та структура подвійних фосфатів лужних та двовалентних металів	15
1.3. Синтез та структура подвійних фосфатів лужних та тривалентних металів	21
1.4. Фосфато-галогенідні системи лужних металів як середовище синтезу подвійних фосфатів	29
1.5. Властивості подвійних фосфатів	33
РОЗДІЛ 2. Вихідні препарати та методика експерименту	39
2.1. Вихідні препарати	39
2.2. Методика проведення експерименту	40
РОЗДІЛ 3. Дослідження взаємодії в системах $M_2^I O-P_2O_5-Mn_2O_3$ (де $M^I - Li, Na, K$ )	46
3.1. Взаємодія в розплавленій системі $Li_2O-P_2O_5-Mn_2O_3$	46
3.2. Взаємодія в розплавленій системі $Na_2O-P_2O_5-Mn_2O_3$	49
3.3. Взаємодія в розплавленій системі $K_2O-P_2O_5-Mn_2O_3$	57
3.4. Короткі висновки	62
РОЗДІЛ 4. Дослідження впливу фторидів лужних металів на взаємодію в розплавах систем $M_2^I O-P_2O_5-Mn_2O_3-MF$ та $M_2^I O-P_2O_5-M^{II}O-MF$ (де $M^I - Li, Na, K; M^{II} - Ni, Co$ )	63
4.1. Взаємодія в розплавленій системі $M_2O-P_2O_5-Mn_2O_3-MF$ (де $M - Li, Na, K$ )	63
4.1.1. Взаємодія в розплавленій системі $Li_2O-P_2O_5-Mn_2O_3-LiF$	64

4.1.2. Взаємодія в розплавленій системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{NaF}$	68
4.1.3. Взаємодія в розплавленій системі $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{KF}$	70
4.1.4. Короткі висновки	74
4.2. Кристалізація в розплавленій системі $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{NiO}-\text{MF}$ (де М – Li, Na, K)	75
4.2.1. Кристалізація в розплавленій системі $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{NiO}-\text{LiF}$	75
4.2.2. Кристалізація в розплавленій системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{NiO}-\text{NaF}$	78
4.2.3. Кристалізація в розплавленій системі $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{NiO}-\text{KF}$	81
4.2.4. Короткі висновки	84
4.3. Фазоутворення в розплавленій системі $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CoO}-\text{MF}$ (де М – Li, Na, K)	85
4.3.1. Фазоутворення в розплавленій системі $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CoO}-\text{LiF}$	86
4.3.2. Фазоутворення в розплавленій системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CoO}-\text{NaF}$	88
4.3.3. Фазоутворення в розплавленій системі $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CoO}-\text{KF}$	91
4.3.4. Короткі висновки	93
 РОЗДІЛ 5. Особливості поведінки оксидів $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , $\text{NiO}$ та $\text{CoO}$ в розплавлених системах $\text{M}_2^{\text{I}}\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Mn}_2\text{O}_3$ та $\text{M}_2^{\text{I}}\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Me}_x\text{O}_y-$ $\text{MF}$ (де $\text{M}^{\text{I}}$ – Li, Na, K)	
	94
 РОЗДІЛ 6. Структурні дослідження подвійних фосфатів лужних металів та мангану, нікелю і кобальту	
	108
6.1. Рентгеноструктурні дослідження $\text{LiCo}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$	108
6.2. Дослідження структури подвійних дифосфатів типу $\text{M}_2^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{P}_2\text{O}_7$ (де $\text{M}^{\text{I}}$ – Li, Na; $\text{M}^{\text{II}}$ – Mn, Co)	110
6.3. Структурні дослідження $\text{NaMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ та $\text{KMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	115
6.4. Рентгеноструктурні дослідження $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$ та $\text{NaMn}(\text{PO}_3)_3$	120
6.5. Структурні дослідження $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	124

РОЗДІЛ 7. Синтез подвійних фосфатів лужних металів та мангану при використанні нітратів лужних металів	128
7.1. Твердофазний синтез в системах $Mn(PO_3)_2-MnO_3$ (де $M-Li, Na, K$ )	128
7.2. Дослідження взаємодії в розплавах систем $M_2O-P_2O_5-MnO-MnO_3$ (де $M - Li, Na, K$ )	131
ВИСНОВКИ	137
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	138
ДОДАТКИ	157

## ВСТУП

*(Присвячується моїй Сім'ї та Родині)*

Постійний розвиток науки і технологій потребує більш широкого дослідження нових сполук та створення матеріалів на їх основі. За останній час вченими досягнуто значних успіхів в області неорганічної хімії розплавлених солей, зокрема, у синтезі простих та подвійних фосфатів лужних та полівалентних металів. Подвійні фосфати лужних та 3d-металів володіють рядом цінних магнітних, нелінійно-оптичних, каталітичних і електрофізичних властивостей та знаходять застосування у вигляді монокристалів та кераміки.

Системи на основі розплавлених фосфатів лужних металів широко використовуються як середовище для синтезу та вирощування монокристалів різних фосфатів, будучи при цьому універсальними розчинниками оксидів полівалентних металів. Направлений синтез фосфатних сполук з різноманітними властивостями обумовлює детальне вивчення їх кристалічної будови та дослідження фізико-хімічних характеристик, які застосовуватимуться в розробці нових технологій.

Останнім часом проведено багато різносторонніх досліджень по синтезу та вивченню властивостей фосфатів лужних та 3d-металів, зокрема, мангану, кобальту та нікелю. Одержано декілька нових типів фосфатних сполук, в переважній більшості методом твердофазного синтезу та з розплавів фосфатних систем лужних металів. Опубліковані дані по синтезу складних подвійних фосфатів Mn (II), Mn (III), Co та Ni (II) з розплавів поліфосфатних кислот та досліджено вплив деяких окисників на стабілізацію мангану (III) у подвійних фосфатах. Багато питань, які стосуються розчинності та взаємодії оксиду  $Mn_2O_3$  в розплавлених фосфатних системах  $M_2^I O-P_2O_5$  (де  $M^I - Li, Na, K$ ) в широкому діапазоні температур та мольних співвідношень залишаються нез'ясованими. Не встановлено вплив фторидів лужних металів на розчинність та взаємодію оксидів  $Mn_2O_3$ ,  $CoO$  та  $NiO$  у розплавлених системах  $M_2O-P_2O_5-MF$  [1].

Використання нітратів однойменних лужних металів як окисників у процесах твердофазної взаємодії та взаємодії в розплавах привертає увагу з точки зору одержання нових типів подвійних фосфатів мангану. Таким чином, вивчення фазоутворення та кристалізації, встановлення областей утворення подвійних фосфатів, дослідження їх кристалічної будови та властивостей є актуальним та перспективним завданням у розробці синтезу нових фосфатних сполук.

Мета досліджень полягає у вивченні хімічних аспектів взаємодії оксидів мангану (III), кобальту та нікелю (II) в розплавлених системах лужних металів  $M_2O-P_2O_5-Mn_2O_3$  і  $M_2O-P_2O_5-Me_xO_y-MF$  та дослідження впливу нітратів лужних металів на взаємодію в системах  $Mn(PO_3)_2-MnO_3$  та  $M_2O-P_2O_5-MnO-MnO_3$  (де  $M - Li, Na, K$ ) в широкому інтервалі температур та мольних співвідношень вихідних компонентів.

*Об'єкт дослідження* – розплави фосфатних та фторидофосфатних систем лужних металів, що містять оксиди мангану (III), кобальту та нікелю (II).

*Предмет дослідження* – розчинність оксидів  $Mn_2O_3$ ,  $CoO$  та  $NiO$  в розплавах фосфатних і фторидофосфатних систем, умови одержання, склад, будова і властивості подвійних фосфатів, які утворюються в результаті взаємодії в досліджуваних системах.

*Методи дослідження* – хімічні та фізико-хімічні методи дослідження (ІЧ-, ЕПР- та електронна спектроскопія, магнетохімія, дериватографічний, атомно-абсорбційний, рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналізи).

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні задачі:

1. Визначити особливості хімічної взаємодії та вміст оксиду  $Mn_2O_3$  в рівноважних рідких фазах фосфатних та фторидофосфатних систем при різних температурах.
2. Встановити вплив фторидів лужних металів на взаємодію та розчинність відповідних оксидів 3d-металів в розплавах систем  $M_2O-P_2O_5-Mn_2O_3-MF$  та  $M_2O-P_2O_5-M^{II}O-MF$  (де  $M - Li, Na, K$ ;  $M^{II} - Ni, Co$ ).



3. Ідентифікувати сполуки, які утворюються у вищевказаних системах та встановити діапазони їх утворення фізико-хімічними методами аналізу.
4. Дослідити кристалічну будову ряду виділених подвійних фосфатів.
5. Встановити можливості утворення подвійних фосфатів лужних металів та мангану (III) при використанні окисників – нітратів лужних металів.

## РОЗДІЛ 1

### Подвійні фосфати

#### 1.1. Конденсовані фосфати

Розплавлені фосфатні та фосфато-галогенідні системи лужних металів є універсальними розчинниками оксидів перехідних та рідкісноземельних металів. При цьому розплави фосфатів, виступаючи в ролі реакційного середовища, являються одночасно вихідними компонентами синтезу фосфатних сполук.

Кислотно-основні властивості високотемпературних розплавлених фосфатів та систем на їхній основі використовуються для направленої синтезу неорганічних сполук з широким спектром фізичних та фізико-хімічних властивостей [2-5].

Відомо, що основною структурною одиницею конденсованих фосфатів є аніони  $[\text{PO}_4]^{3-}$ , які мають форму тетраедра, в центрі якого знаходиться атом фосфору. Зв'язані через вершини (не через ребра та грані) або ізольовані тетраедри  $[\text{PO}_4]^{3-}$  об'єднуються у складні фосфатні аніони. Теорія будови конденсованих фосфатів, розроблена Дж. Ван Везером і Е.Тіло [6, 7] та доповнена І.В. Тананаєвим [8, 9], базується на наступних основних положеннях:

1. Координаційне число атома фосфору рівне чотирьом, тому структурною одиницею будь-яких фосфатів виступає тетраедр  $[\text{PO}_4]$ .

2. Тетраедр  $[\text{PO}_4]$  не має правильної симетрії (порівняно з аналогом  $\text{SiO}_4$ , так як валентність фосфору рівна п'яти. Тому один із зв'язків фосфор-кисень є подвійний, внаслідок чого аніон  $[\text{PO}_4]^{3-}$  може мати не більше трьох загальних вершин з фосфорними тетраедрами.

3. Один з чотирьох кисневих атомів фосфорного тетраедра пов'язаний подвійним зв'язком і тому не може бути зв'язуючим у ланцюжку між сусідніми атомами фосфору.

Найпростішим конденсованим фосфатом є дифосфат аніон  $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ , утворений при конденсації двох  $[\text{PO}_4]$ -груп. При подальшій конденсації у фосфатних розплавах можуть утворюватися одновірні ланцюжки, двовірні шари або тривірні структури, які представлені ланцюговими (полімерними) кільцевими та каркасними аніонами. По типу з'єднання фосфорно-кисневих тетраедрів можна виділити три гомологічні ряди конденсованих фосфатів [10]:

1. Ланцюгові (або лінійні) фосфатні аніони з загальною формулою  $(\text{P}_n\text{O}_{3n-1})^{(n+2)-}$ -ланцюжки із груп  $[\text{PO}_4]$ , які зв'язані між собою атомами кисню, спільними для двох сусідніх тетраедрів. При  $n \rightarrow \infty$  формула набуває вигляду  $(\text{P}_n\text{O}_{3n})^{n-}$  (нескінченні ланцюжки або поліфосфати, рис. 1.1.а);

2. Циклічні фосфати з загальною формулою аніону  $(\text{P}_n\text{O}_{3n})^{n-}$  (рис. 1.1.б) – кільця тетраедрів  $[\text{PO}_4]$ , які сполучені між собою, як і у попередньому випадку;

3. Розгалужені фосфати (ультра-, ізополі- та ізометафосфати) – лінійні або циклічні фосфатні аніони, у яких точками розгалуження (рис. 1.1.в) є тетраедри  $[\text{PO}_4]$ , сполучені трьома атомами кисню [11].

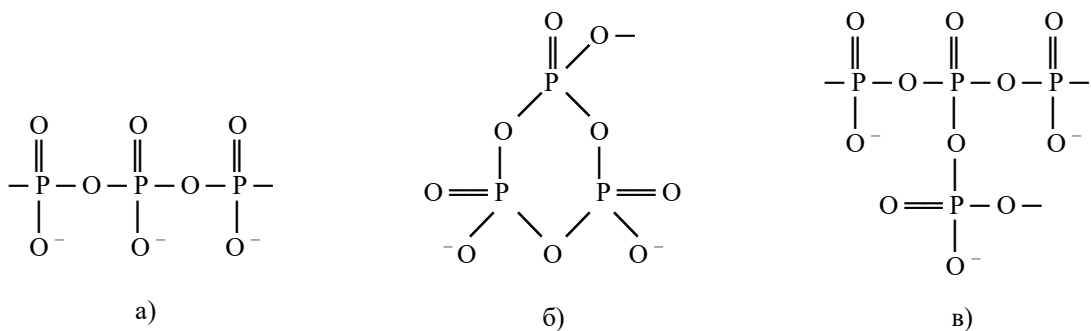


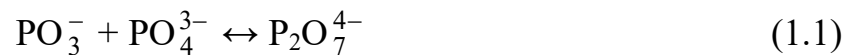
Рис. 1.1. Гомологічні ряди конденсованих фосфатів:

а) ланцюжкові; б) циклічні; в) розгалужені.

Наявність різних структурних типів конденсованих фосфатів обумовлена як способом конденсації фосфатних аніонів, так і гнучкістю зв'язків  $-\text{P}-\text{O}-\text{P}-$ , яка дозволяє конденсованим фосфатним аніонам приймати певну просторову конфігурацію, в залежності від координаційного числа та

природи катіону. У фосфатному розплаві лужного металу, в залежності від температурних та інших умов, можуть бути присутні водночас аніони різного ступеня конденсації:  $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ ,  $[\text{P}_3\text{O}_{10}]^{5-}$ ,  $[\text{P}_4\text{O}_{11}]^{2-}$ ,  $[\text{P}_5\text{O}_{14}]^{3-}$ ,  $[\text{P}_6\text{O}_{17}]^{4-}$  тощо. Об'єднання іонів між собою обумовлює утворення різних структурних типів фосфатів.

Згідно досліджень Ю.К. Делімарського, іонний розплав містить іони різного знаку, асоціати аніонів і молекул, недисоційовані молекули і деякий вільний об'єм [12]. Відповідно до його досліджень, в розплавлених фосфатах лужних металів, які містять  $\text{TiO}_2$  та інші оксиди, завжди існує рухома рівновага аніонних форм, які безперервно обмінюються фрагментами по зв'язках P-O-P, наприклад:

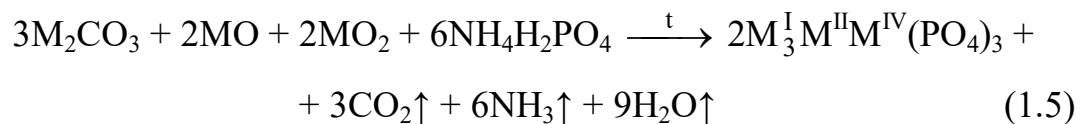
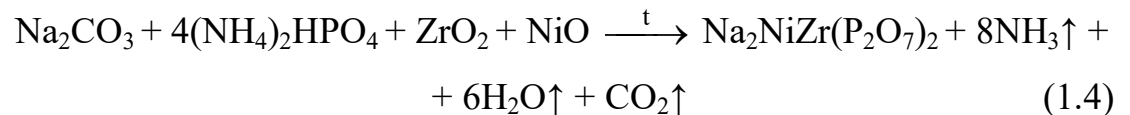


За Н.В. Беловим [13-15], катіон полівалентного металу є формуючим центром, навколо якого, в залежності від умов, утворюється найбільш термодинамічно вигідний аніонний каркас. На формування тієї чи іншої форми фосфатного аніону впливають такі чинники як хімічна природа металу, його координаційні та геометричні параметри, а також швидкість охолодження розплавів [16] та мольне співвідношення  $\text{M}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ . Відомо, що чим менше співвідношення між вищезгаданими оксидами, тим вищий ступінь конденсації фосфатних аніонів у розплаві. Тому важливу роль у процесі взаємодії оксидів полівалентних металів з розплавами фосфатів відіграють іони лужного металу, які створюють більш складне іонне середовище при високих температурах. Базуючись на дослідженнях взаємодії оксидів полівалентних металів з фосфатними розплавами лужних металів, їх ролі у процесах формування різних типів структур, були сформульовані загальні принципи побудови змішаних фосфатно-катіонних каркасів [17, 18].

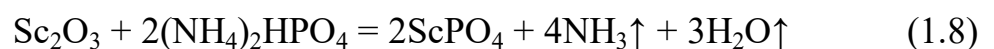
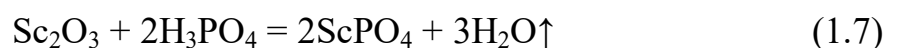
Подальший розвиток дослідження конденсованих фосфатів пов'язаний з розглядом розплавлених фосфатних систем, які є високотемпературними розчинами. Дослідження поведінки оксидів металів в іонних розплавах було започатковано Ю.К. Делімарським [12]. При цьому зроблено висновок, що при розчиненні оксидів полівалентних металів в розплавах фосфатних та фосфато-галогенідних систем відбувається глибока хімічна взаємодія між реагентами, яка супроводжується розчиненням оксиду та переходом його в дисоційовану форму, відбувається деструкція і перебудова поліфосфатних ланцюжків, яка далі призводить до утворення різних типів фосфатів [8-10].

Конденсовані прості і подвійні фосфати представлені надзвичайно різноманітною гамою різних сполук, тому, в залежності від необхідного стану фосфатного матеріалу (моно- чи полікристали, кераміка тощо), їх можна одержувати наступними методами синтезу.

1. Твердофазний синтез – твердофазні реакції, які проходять при ступінчатому прожарюванні змішаних або співосаджених систем типу:



або при послідовних процесах:



з подальшою перекристалізацією із дифосфату натрію.

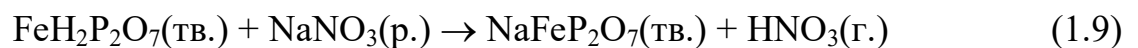
2. Метод направлено синтезу полягає у прожарюванні (при температурах 200-1200° С) вихідної суміші фосфатів, оксидів або карбонатів,

взятих у відповідних співвідношеннях, що дозволяє вести процес кристалізації індивідуальної речовини без додаткових операцій [8, 19].

3. Метод осадження з водних розчинів з послідуною дегідрацією кристалогідратів подвійних фосфатів типу  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=3;4$ ) [20].

4. Метод кристалізації з розчин-розплавів, у яких, крім іонів лужного та полівалентного металу, в необхідних оптимальних для реакції співвідношеннях знаходяться аніони розчинника-деполімеризатора  $[\text{MoO}_4]^{2-}$ , який також відіграє роль зменшувача в'язкості розплаву системи,  $[\text{SO}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Hal}]^-$  та інші [21].

5. Метод іонного обміну полягає в заміщенні лужного металу подвійного фосфату іншим, шляхом витримки кристалів подвійного фосфату в розплаві нітрату (хлориду, фториду) іншого лужного металу, який шляхом дифузії вводиться у вихідну фосфатну матрицю.



6. Метод гідротермального синтезу, який полягає у застосуванні підвищених тисків до перегрітих фосфатних та фосфато-галогенідних водних розчинів, що дозволяє зміщувати рівновагу хімічної реакції в сторону кристалізації індивідуальних фосфатних сполук з більш щільною кристалічною решіткою.

7. Сіль-гель метод полягає в зміщуванні алкоголятів (III) та (IV) валентних металів з водними розчинами солей лужних металів та фосфатами амонію, з наступною сушкою та ступінчатим прожарюванням в інтервалі температур  $500-1000^\circ \text{C}$  [22].

8. Синтез в розплавах поліфосфатних кислот (ПФК) полягає у взаємодії оксидів полівалентних та лужних металів в розплавах поліфосфатних кислот в інтервалі температур  $150-400^\circ \text{C}$  [23, 24]. Використання окисника ( $\text{MnO}_3$ ) у ролі стабілізатора ступеня окиснення (III) деяких 3d-металів (Mn, V) в розчині фосфатної кислоти для синтезу складних

конденсованих фосфатів, що містять у своєму складі три різні катіони металів, запропоновано в роботі [25].

## 1.2. Синтез та структура подвійних фосфатів лужних та двовалентних металів

Серед подвійних фосфатів лужних та двовалентних металів можна виділити декілька найбільш поширених типів сполук:  $M^I M^{II}(PO_3)_3$ ,  $M^I M^{II}PO_4$ ,  $M_2^I M^{II}P_2O_7$  та  $M_2^I M^{II}(PO_3)_4$ . Сполуки з таким складом найбільш досліджені комплексом фізико-хімічних методів: ІЧ-, ЕПР- та електронна спектроскопія, магнетохімія, деріватографічний, атомно-адсорбційний, рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналізи. Проведено їх повний рентгеноструктурний аналіз та знайдено оптимальні умови для їхнього синтезу, досліджено їх фізико-хімічні властивості. В залежності від природи одержуваних фосфатних матеріалів та їх призначення, розроблені та застосовані різні зручні способи для їх синтезу.

Сполуки типу  $M^I M^{II}PO_4$ , де  $M^I$  – лужний метал;  $M^{II}$  – Cu, Co, Mn, Mg, Ni, Ca, Zn, є представниками олівіно-монтічеллітової групи. Подвійні фосфати такого складу за структурними характеристиками досить близькі до олівіну  $(Mg, Fe)_2SiO_4$  та монтічелліту  $MgCaSiO_4$ . З літератури відомо, що вперше фосфати типу  $LiM^{II}PO_4$  одержані твердофазним методом [26], при спіканні при температурі 800-900° С, виходячи з таких реагентів:



Методом гідротермального синтезу при температурі 420° С та тиску 4 МПа в системі  $MnO-(NH_4)_2HPO_4-H_2O$  одержано фосфат  $NaMnPO_4$  [27]. Подвійний ортофосфат характеризується параметрами ромбічної елементарної решітки: пр. гр.  $Rmnb$ ,  $a=6,9041$ ,  $b=9,0882$ ,  $c=5,113$  Å. Манган в сполуці має октаедричне кисневе оточення. Октаедри  $[MnO_6]$  в структурі

$\text{NaMnPO}_4$  зв'язані по ребрах, до яких закріплені гранями октаедри натрію. Відмінність кристалічної будови сполуки від натрофеліту ( $\text{NaMn}_{0,93}\text{Fe}_{0,07}\text{PO}_4$ ) полягає у присутності взаємно-зворотних позицій натрію та мангану в структурі. Рентгеноструктурні дослідження подвійного фосфату  $\text{LiMnPO}_4$  вперше проведені Гейлером [28]. Структура сполуки відноситься до пр. гр.  $\text{Pmnb}$  і належить до типу "олівіну". Методом твердофазного синтезу одержано ряд сполук  $\text{LiM}^{\text{II}}\text{PO}_4$  (де  $\text{M}^{\text{II}}$  – Ni, Mg, Co). В роботі [29] наведено кристалографічні характеристики сполуки  $\text{LiNiPO}_4$ , зокрема, пр. гр.  $\text{Pmnb}$  та параметри елементарної комірки:  $a=10,032$ ,  $b=5,854$ ,  $c=4,677$  Å;  $Z=4$ .

Виходячи з карбонатів лужних металів, відповідних фосфатів амонію та ортофосфатів  $\text{M}_3(\text{PO}_4)_2$ , методом твердофазної взаємодії отримано ряд фосфатів  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{PO}_4$  (де  $\text{M}^{\text{I}}$  – Li, Na, K;  $\text{M}^{\text{II}}$  – Pb, Cd), які кристалізуються в ромбічній сингонії, пр. гр.  $\text{P2}_1\text{na}$  [30]. В структурі  $\text{LiPbPO}_4$  тетраедри  $[\text{LiO}_4]$  та  $[\text{PO}_4]$  пов'язані по вершинах і гранях двома кристалографічно різними поліедрами свинцю, у яких довжина зв'язків становить:  $\text{Pb}(1)\text{-O}$  2,357-3,043 Å;  $\text{Pb}(2)\text{-O}$  2,365–2,964 Å.

Методом гідротермальної кристалізації в системі  $\text{M}^{\text{II}}\text{O}-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-MNaI-H}_2\text{O}$  отримано кристали  $\text{KCuPO}_4$  [31] та  $\text{CsMnPO}_4$  [32]. Ромбічна кристалічна решітка  $\text{KCuPO}_4$  характеризується параметрами:  $a=17,940$ ,  $b=6,742$ ,  $c=6,795$  Å;  $Z=8$ ; пр. гр.  $\text{Pbca}$ . В структурі  $\text{KCuPO}_4$  поліедри  $[\text{CuO}_5]$  та тетраедри  $[\text{PO}_4]$  утворюють шари, паралельні площині  $xy$ . Атоми калію в поліедри  $[\text{KO}_7]$  мають по одному дещо подовженому зв'язку  $\text{K-O}$ , який належить сусідньому шару.

В залежності від природи та розмірів іонів лужного та 3d-металу, сполуки типу  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{PO}_4$ , де  $\text{M}^{\text{I}}$  – Li, Na, K, Rb;  $\text{M}^{\text{II}}$  – Zn, Co, Cd, Fe, Cu, кристалізуються в різних просторових групах. Більшість сполук типу  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{PO}_4$  синтезовано твердофазним методом. Монокристали  $\alpha\text{-KCoPO}_4$ , вирощені з розплаву [33], належать до гексагональної сингонії, пр. гр.  $\text{P6}_3$  і характеризуються параметрами елементарної решітки:  $a=18,206$ ,  $c=8,514$  Å.



Сполуки  $\text{NaCuPO}_4$  та  $\text{NaZnPO}_4$  кристалізуються в моноклинній сингонії, пр. гр.  $P2_1/n$  [34, 35].

Подвійні дифосфати типу  $M_2^I M^{II} P_2 O_7$  одержували переважно методами твердофазного синтезу та кристалізацією з розчинів в розплавах, крім того, вирощували монокристали фосфатних сполук (методами Чохральського та росту на затравку). Так, в роботі [36] описано кристалічні структури двох алотропічних модифікацій подвійного дифосфату  $\text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$  з параметрами кристалічних решіток: рожева (пр. гр.  $P1$ ,  $a=9,735$ ,  $b=10,940$ ,  $c=12,289$  Å;  $\alpha=148,8$ ,  $\beta=121,8$ ,  $\gamma=68,4^\circ$ ) та голуба (пр. гр.  $P2_1cn$ ;  $a=7,713$ ,  $b=10,271$ ,  $c=15,378$  Å). Сполуки одержали спіканням відповідних дифосфатів при температурі  $850^\circ\text{C}$ . На наявність шарів з октаедрів  $[\text{MnO}_6]$  у структурі подвійних фосфатів  $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NaCsMnP}_2\text{O}_7$  та  $\text{NaCsMn}_{0,35}\text{Cu}_{0,65}\text{P}_2\text{O}_7$  вказують автори роботи [37]. Подвійний дифосфат  $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$  синтезовано твердофазним методом. Сполука кристалізується в триклинній сингонії, пр. гр.  $P1$ , з параметрами кристалічної решітки:  $a=5,316$ ,  $b=6,580$ ,  $c=9,409$  Å;  $\alpha=109,7$ ,  $\beta=95,3$ ,  $\gamma=106,4^\circ$ ;  $Z=2$ .

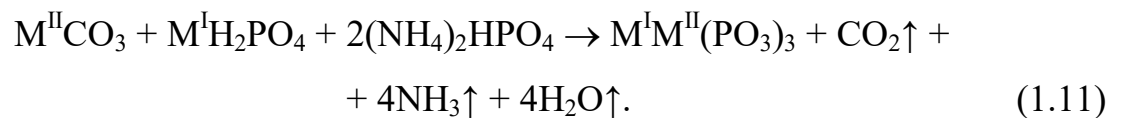
З розплавів дифосфатів лужних металів, які містили галогеніди ( $\text{MHal}$ ) в якості флюсів, синтезували фосфати  $\text{Na}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$  та  $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$  [38, 39]. Сполуки ізоструктурні і кристалізуються в моноклинній сингонії, просторова група  $C2/c$ . Параметри кристалічної решітки подвійного дифосфату  $\text{Na}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$  мають пошарове розташування октаедрів  $[\text{CuO}_6]$ , подібно до дифосфату натрію-мангану [37], що встановлено методом рентгеноструктурного аналізу:  $a=14,715$ ,  $b=5,704$ ,  $c=8,066$  Å;  $\beta=115,10^\circ$ .

Сполуки  $\text{Na}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$  та  $\text{K}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$  можна одержати при прожарюванні стехіометричних сумішей карбонатів лужних металів, оксиду міді (II) та гідрофосфату амонію при  $900-930^\circ\text{C}$  протягом 24 год [40]. Подвійний дифосфат  $\text{K}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ , на відміну від вищезгаданих сполук типу  $M_2^I\text{CuP}_2\text{O}_7$ , кристалізується в орторомбічній сингонії, пр. гр.  $Pbnm$ , параметри кристалічної решітки становлять:  $a=9,509$ ,  $b=14,389$ ,  $c=5,276$  Å;  $Z=4$ .

Дифосфат  $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ , описаний в роботі [41], відрізняється за будовою від інших аналогів. Сполука характеризується тетрагональною кристалічною решіткою з параметрами: пр. гр.  $P4_2/mnm$ ,  $a=7,656$ ,  $c=10,233$  Å;  $Z=4$ .

Існує декілька типів подвійних фосфатів лужних та двовалентних металів  $M^I M^{II}(\text{PO}_3)_3$ ,  $M^I_2 M^{II}(\text{PO}_3)_4$  та  $M^I_4 M^{II}(\text{PO}_3)_6$ , які містять у своєму складі поліфосфатні ланцюжки. Переважна більшість триметафосфатів  $M^I M^{II}(\text{PO}_3)_3$  одержано при дослідженні діаграм стану систем  $M^I\text{PO}_3\text{--}M^{II}(\text{PO}_3)_2$ , де  $M^I$  – Li, Na, K, Rb;  $M^{II}$  – Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ca [42, 43]. В результаті встановлено, що зі збільшенням радіусів іонів лужних металів збільшується здатність до комплексоутворення та хімічної взаємодії між відповідними метафосфатами. Авторами робіт [43-45] встановлено, що зі збільшенням радіусу іонів 3d-металів зростає кількість утворюваних поліфосфатів трьох вище наведених типів.

Подвійні триметафосфати складу  $M^I M^{II}(\text{PO}_3)_3$  (де  $M^I$  – Na, K, Rb, Tl;  $M^{II}$  – Mg, Zn, Co, Mn, Ca) одержані твердофазним методом по реакції:



Подвійні поліфосфати  $\text{KM}^{II}(\text{PO}_3)_3$ , де  $M^{II}$  – Cd, Zn, Cu, Co, Mn, ізоструктурні і мають будову бенітоїту  $\text{BaTi}(\text{SiO}_3)_3$  [46]. Згідно робіт [43, 47], просторова група сполук наведених фосфатів залежить від радіусів іонів  $M^+$  та  $M^{2+}$  і змінюється від ромбічної та ромбоедричної до моноклінної сингонії.

Характерним мотивом кристалічних решіток поліфосфатів типу  $M^I M^{II}(\text{PO}_3)_3$ ,  $M^I_2 M^{II}(\text{PO}_3)_4$ ,  $M^I_3\text{Ba}_2(\text{PO}_3)_7$  та  $M^I_4(\text{Ba, Sr})(\text{PO}_3)_6$  є різні способи будови поліфосфатних ланцюжків  $(\text{PO}_3)_\infty$ . В роботі [48] описано структуру подвійного триметафосфату  $\text{KNi}(\text{PO}_3)_3$ . Сполука кристалізується в тригональній сингонії, пр. гр.  $R3$  з параметрами кристалічної решітки  $a=10,076$ ,  $c=6,962$  Å;  $Z=3$ . В основі структури лежить каркас, побудований з поліедрів  $[\text{NiO}_6]$  та поліфосфатних ланцюжків, що проходять вздовж

напрямку осі  $C_3$  з періодом повторюваності в  $3[PO_4]$ -тетраедри [49]. У сполуці  $NaNi(PO_3)_3$  [49, 50] зигзагоподібний поліфосфатний ланцюг має період повторюваності 12 тетраедрів  $[PO_4]$ . Викривлений ланцюг нагадує колінчастий вал, у якому кути між складовими групами  $3[PO_4]$  близькі до прямих.

Монокристали подвійного тетраметафосфату  $Cs_2Mn(PO_3)_4$  отримали при взаємодії концентрованої фосфатної кислоти (85%),  $Cs_2CO_3$  та  $MnO$ , взятих у атомних співвідношеннях  $Cs:Mn:P=3:1:5$  при температурі  $500^\circ C$ . Кристалічна решітка  $Cs_2Mn(PO_3)_4$  належить до моноклінної сингонії, пр. гр.  $P2_1/n$ , і має параметри:  $a=7,976$ ,  $b=13,249$ ,  $c=11,546\text{\AA}$ ;  $\beta=101,97^\circ$ . Каркас сполуки містить ланцюжки  $(PO_3)_\infty$ , які утворені тетраедрами  $[PO_4]$ , зв'язаними через загальні вершини і розташовані вздовж напрямку  $[101]$  [51]. Середня довжина зв'язку  $Mn-O$  в октаедрах  $[MnO_6]$  становить  $2,191\text{\AA}$ . Зигзагоподібні поліфосфатні ланцюжки, які проходять вздовж напрямку  $a$  і мають повторюваність у 14 тетраедрів  $[PO_4]$ , присутні в структурі  $Li_3Ba_2(PO_3)_7$  (пр. гр.  $P2_1/a$ ) [52].

Сполуки  $TlCu(PO_3)_3$  та  $RbCu(PO_3)_3$ , які утворюються в системі  $MPO_3-Cu(PO_3)_2$ , кристалізуються в моноклінній сингонії і є ізоморфними [52]. Присутні в структурах поліфосфатні ланцюжки мають повторюваність в 6 тетраедрів  $[PO_4]$ . Структурний каркас сполук містить поліедри  $[CuO_6]$  та  $[M^I O_8]$ , які зв'язані тетраедрами  $[PO_4]$ .

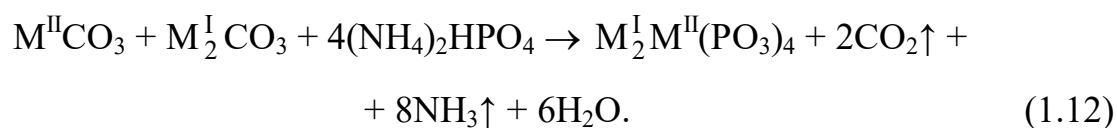
Монокристали  $LiNi(PO_3)_3$  та  $LiCu(PO_3)_3$  [53, 54] одержано при взаємодії карбонатів металів з фосфатною кислотою при тривалому нагріванні  $460-470^\circ C$ . Сполука  $LiCu(PO_3)_3$  належить до орторомбічної сингонії, пр. гр.  $P2_12_12_1$ , параметри кристалічної решітки:  $a=8,703$ ,  $b=8,197$ ,  $c=8,613\text{\AA}$ . Структура побудована з нескінченних ланцюжків  $(PO_3)_\infty$ , на один період комірки припадає 6 деформованих тетраедрів  $[PO_4]$ .

Автори роботи [25] встановили, що в кристалічній структурі поліфосфат  $NaMn(PO_3)_3$  наявний спіралеподібний ланцюг з найбільшим відомим періодом повторюваності в 24 фосфорно-кисневих тетраедрів.

Кристали сполуки одержані при взаємодії оксиду мангану (IV) з гідрофосфатом натрію в розплаві фосфатної кислоти при 350° С при вихідному атомному співвідношенні Na:Mn:P=7,5:1:15.

Синтез та кристалічна будова подвійних фосфатів складу  $M_2^I M^{II}(PO_3)_4$  (де  $M^I$  – Na, K;  $M^{II}$  – Cu, Co) описано в роботах [55-57]. Сполуки ізоструктурні і кристалізуються в моноклінній сингонії, просторова група C/c. Тетраметафосфат  $K_2Ni(PO_3)_4$  плавиться інконгруентно при 852° С.

Методами рентгенографії та ДТА досліджено рівноваги в системах  $NaPO_3$ - $M^{II}(PO_3)_2$  (де  $M^{II}$  – Mg, Ca, Ba, Sr), в яких виявлено кристалізацію сполук  $NaM^{II}(PO_3)_3$ ,  $Na_2M^{II}(PO_3)_4$  та  $Na_4M^{II}(PO_3)_6$  [58]. При цьому встановлено ізоструктурність фосфатів  $Na_4Ba(PO_3)_6$  і  $Na_4Sr(PO_3)_6$ , які належать до ромбоедричної сингонії. Методом твердофазної взаємодії при 450° С одержано тетраметафосфати  $M_2^I(Sr, Cd)(PO_3)_4$  (де  $M^I$  – K, Rb, Tl) [59, 60] за реакцією:



Особливістю будови подвійного фосфату  $K_2Sr(PO_3)_4$  є те, що в кристалічній решітці сполуки розташовані два чотирьохчленні кільця  $[P_4O_{12}]$ , які побудовані з чотирьох тетраедрів  $[PO_4]$ . Кільця  $[P_4O_{12}]$  розташовані перпендикулярно осі  $C_4$ , на якій знаходяться атоми калію [59, 60].

"Човникоподібні" кільця з шести тетраедрів  $[PO_4]$  являються складовою частиною структури подвійних фосфатів типу  $M_2^I M^{II}(PO_3)_4$  (де  $M^I$  – K, Rb, Tl;  $M^{II}$  – Pb, Sr). Кристалографічні дані сполук типу  $M^I M_4^I(PO_4)_3$  ( $M^I$  – Na, K;  $M^{II}$  – Mn, Co, Ni) наведені в роботах [61-64]. Синтез подвійного тетраметафосфату  $Rb_2Mn(PO_3)_4$  з розплавів поліфосфатних кислот описано в статті [65].

При дослідженні взаємодії і розчинності оксидів нікелю та кобальту (II) в розплавах систем  $M_2O-P_2O_5-M^{II}O$  ( $M - Li, Na, K$ ) [48] встановлено можливість синтезу монокристалів фосфатів більш складних типів:  $M_2^I M_4^{II} (PO_4)_2 (P_2O_7)$ ,  $M_6^I M_3^{II} (PO_3)_4 (P_2O_7)_2$  та  $M_4^I M_3^{II} (PO_4)_2 (P_2O_7)$ , які містять в своїй структурі два різні фосфатні аніони [66].

Умови синтезу та особливості будови фосфатних сполук типу  $M_2^I M_3^{II} (P_2O_7)_2$ ,  $M^I M_2^{II} P_3O_{10}$  та  $M_4^I M_7^{II} (PO_4)_6$  (де  $M^{II} - Co, Zn, Na$ ) в розплавах ПФК наведені в роботах [67-69]. Подвійні фосфати трьох останніх типів є не досить поширеними, в порівнянні з іншими фосфатними сполуками.

Методом твердофазної взаємодії стехіометричних сумішей вихідних реагентів  $Ca_2P_2O_7$ ,  $CaCO_3$ ,  $Co_3O_4$  та відповідних карбонатів  $M_2CO_3$  ( $M - Li, Na, K$ ) при температурі  $1000^\circ C$  синтезовано подвійні фосфати нового типу  $MSa_9Co(PO_4)_7$ . Сполуки ізоструктурні і кристалізуються в просторовій групі  $R3C$  з параметрами кристалічної решітки в межах  $a=10,327-10,401 \text{ \AA}$ ,  $c=37,009-37,100 \text{ \AA}$ ;  $Z=6$  [70, 71]. Авторами попереднього повідомлення також встановлена можливість твердофазного синтезу нових фторидофосфатів типу  $M_2^I MnPO_4F$  та  $K_2Mn_2P_2O_7F_2$  [72, 73], в структурах яких присутні деформовані октаедри  $[MnO_4F_2]$ .

### 1.3. Синтез та структура подвійних фосфатів лужних та тривалентних металів

Використовуючи вищенаведені способи синтезу подвійних фосфатів, в залежності від кінцевого хімічного та фізичного стану необхідного матеріалу, синтезовано ряд подвійних фосфатів лужних та тривалентних металів. В залежності від методу синтезу, подвійні фосфати лужних та тривалентних металів отримують як в гідратованій, так і в негідратованій формах. Методами синтезу з розчину в розплаві [74, 75] та з розплавів поліфосфорних кислот [76], твердофазним [77] та гідротермальним

способами одержано ряд сполук з загальними формулами:  $M_3^I M^{III}(PO_4)_2$ ,  $M_3^I M_2^{III}(PO_4)_3$ ,  $M^I M^{III}P_2O_7$ ,  $M^I M^{III}(PO_3)_4$ , та інші (де  $M^I$  – Li, Na, K, Rb,  $M^{III}$  – Cr, Fe, Al, In). Крім наведених типів фосфатів зустрічаються подвійні фосфати, які містять у своєму складі різні фосфатні аніони, наприклад,  $M_7^I (M^{III}P_2O_7)_4(PO_4)$  та  $M^I M_2^{III}(PO_4)(P_2O_7)$  [78].

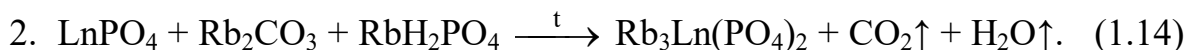
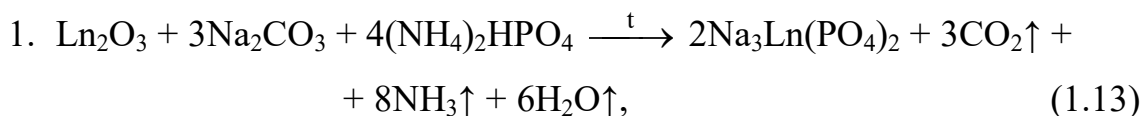
Подвійні фосфати лужних та тривалентних металів утворюють ряди ізоструктурних сполук. Так, якщо розглянути величини іонних радіусів  $M^{3+}$  то виявляється, що кожному структурному типу фосфатів відповідає характерна група катіонів металів, радіуси яких знаходяться в певному інтервалі ( $\Delta r$ ). Поєднання впливу природи оксиду  $M_2O_3$ , геометричних і координаційних характеристик іонів  $M^+$  та  $M^{3+}$  безперечно відображається на утворенні фосфатних сполук з різними кристалічними структурами, що висвітлено в монографії А.М. Смолеговського [47].

Так, наприклад, склад сполук  $M^I M^{III}(PO_3)_4$  (де  $M^{III}$  – Al, V, Fe, Ga) відповідає поліфосфатам у випадку  $LiM^{III}(PO_3)_4$ , циклотетрафосфатам –  $NaM^{III}(PO_3)_4$  та  $CsM^{III}(PO_3)_4$  відповідно.

Дослідженню та синтезу подвійних фосфатів лантаноїдів та рідкоземельних елементів з розплавів поліфосфатних кислот присвячено ряд робіт [8, 10, 76, 79]. Особливості вирощування монокристалів фосфатних сполук р.з.е. наведені в огляді Б.Н. Литвина [80].

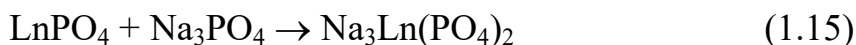
При дослідженні ряду фосфатних розплавів  $Na_2O-P_2O_5-Ln_2O_3$  в субсолідусній частині системи виділено і ідентифіковано методами ІЧ-спектроскопії та рентгеноструктурного аналізу подвійні фосфати складу  $NaLnP_2O_7$  ( $Ln$  – La...Ln). В результаті досліджень встановлено наявність в ряду La-Ln двох структурних типів [81]. Кристалохімічні аспекти конденсованих фосфатів тривалентних металів (р.з.е.) типу  $M^I M^{III}P_4O_{12}$ ,  $M_2^I M^{III}(PO_3)_5$ ,  $M^I Ln(PO_3)_4$  та деяких інших зведені в роботах К.К. Палкіної [10, 82-84]. Умови одержання трьох типів подвійних ортофосфатів складу

$M_3^I(Ln)(PO_4)_2$ ;  $M_3^I(Ln)_2(PO_4)_3$  та  $M^I Ln_2(PO_4)_3$  (де  $M^I$  – Li, Na, K, Rb) описано в статті [85]. Сполуки отримували методом твердофазного синтезу за схемами:

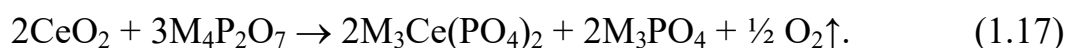
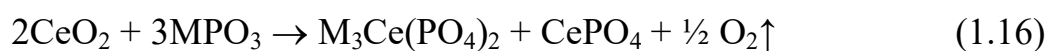


(1. Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu; 2. Ln = Gd-Lu, Sc, Y);

та при взаємодії в розплавах:



(Ln=La, Ce, Gd, Nd, Y)



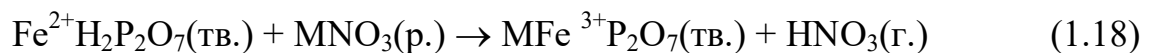
Наведені подвійні фосфати лантановидів можна синтезувати з розплавів поліфосфатних кислот та методом твердофазної взаємодії [8, 76, 86, 87]. Сполуки загального складу  $M_3^I(Ln)_2(PO_4)_3$  (де Ln – Ln-Pr, Sm, Y) отримано при твердофазній взаємодії стехіометричних кількостей  $Ln(NO_3)_3$  з фосфатами  $Na_2HPO_4$  або  $K_2HPO_4$  в присутності відповідних хлоридів лужних металів при  $800^\circ C$ . При взаємодії  $Ln_2O_3$  з ортофосфатами лужних металів  $M_3PO_4$  на фоні розплавленого  $Bi_2O_3$  при температурі  $1150^\circ C$  одержано монокристали подвійних фосфатів типу  $M_3^I(Ln)_2(PO_4)_3$  [85].

Досліджуючи взаємодію оксиду феруму (III) з метафосфатом калію, встановлено умови утворення сполук які плавляться конгруентно:  $K_3Fe_2(PO_4)_3$ ,  $K_9Fe_2(P_3O_{10})_3$ ,  $K_2Fe_2O(PO_4)_2$  та  $K_6Fe_2(P_2O_7)_3$  [88]. Індивідуальність одержаних фосфатів підтверджено методами ІЧ-спектроскопії та паперової хроматографії. Детально вивчена будова та синтез подвійних фосфатів складу  $M^I M^{III} P_2O_7$  (де  $M^I$  – Li, Na, K, Rb;  $M^{III}$  – Fe, Cr, Al,

In) [78, 89-92]. Наведені сполуки одержують шляхом кристалізації із шихт багатокомпонентного складу в інтервалі температур 1000-1300° С [90, 92].

В структурі фосфатів типу  $M^I M^{III} P_2 O_7$  мають місце канали для транспорту атомів лужних металів. При підвищеній температурі такі сполуки проявляють катіонну провідність [93]. Кристалографічні характеристики подвійних фосфатів  $M^I Fe P_2 O_7$  (де  $M^I$  – Li, Na, K, Rb) наведені в роботах [94, 95]. Сполука  $NaFeP_2 O_7$  є антиферромагнетиком і кристалізується в моноклінній сингонії, пр. гр.  $P2_1/c$  з параметрами кристалічної решітки:  $a=7,312$ ,  $b=7,853$ ,  $c=9,557$  Å;  $\beta=111,9^\circ$ ;  $Z=4$ .

Авторами повідомлення [89] показана можливість синтезу наведених фосфатів  $M^I Fe P_2 O_7$  методом іонного обміну. Так, при взаємодії  $FeH_2 P_2 O_7$  з розплавами нітратів лужних металів в інтервалі 400-600° С відбувається заміщення протонів кислої солі на одновалентний катіон за схемою:



(де  $M$  – Na, K, Rb, Cs).

Аналогічним способом одержано ряд подвійних дифосфатів  $M^I Mn P_2 O_7$  (де  $M^I$  – Na, K, Rb, Cs) [96]. При дослідженні взаємодії в розплавах систем  $M_2 O - MnO_2 - P_2 O_5 - H_2 O$  (де  $M$  – K, Rb, Cs) (розплави ПФК) групою І.В. Тананаєва вперше ідентифіковано відповідні подвійні дифосфати мангану (III). Досліджено три розрізи системи в інтервалі температур 140-400° С при відношенні компонентів  $M^I : Mn$  ( $n$ ) у вихідних сумішах рівному  $n=5; 7,5; 10$ , а співвідношення  $P : Mn$  залишалось постійним – 15 [24, 97].

Новий підхід до синтезу конденсованих фосфатів лужних і перехідних металів в розплавах поліфосфорних кислот з використанням окисно-відновних перетворень, що приводять до утворення фосфатів, у яких полівалентний метал має різні ступені окиснення, запропоновано авторами повідомлення [25]. Особливість підходу полягає у направленості формування аніону під дією катіонів металів у розплавах ПФК при температурах 150-



500° С. При використанні азотної кислоти (в ролі окисника) досягнуто стабілізації тривалентного мангану в складі подвійних фосфатів, і навіть в фосфатах, які містять одночасно Mn (II) та Mn(III):  $M_3^I M^{II} M^{III} (P_6O_{18})_2$ ,  $M_3^I M^{II} M^{III} (P_6O_{18})_2$ ,  $M^I M^{III} M^{III} P_6O_{18}$  та  $M_3^I M^{III} P_8O_{23}$  (де  $M^I$  – Na, Cs;  $M^{II}$  – Zn, Mn, Mg;  $M^{III}$  – V, Mn). При цьому встановлено, що при взаємодії  $MnO_2$  з фосфатною кислотою в широкому інтервалі температур (150-450° С) розчинення оксиду супроводжується відновленням мангану до Mn(III) та Mn(II), а співвідношення Mn(III)/Mn(II) зменшується в часі.

Досліджуючи взаємодію у системі  $K_4P_2O_7-Al(NO_3)_3-H_2O$ , зафіксовано утворення трьох фосфатів:  $KAlP_2O_7 \cdot 4H_2O$ ,  $K_2Al(OH)P_2O_7 \cdot 4H_2O$  та  $Al_4(P_2O_7)_3 \cdot 17H_2O$  [98]. Ряд подвійних фосфатів  $M^I MoP_2O_7$  (де  $M^I$  – Na, K, Cs) [99-101], які містять у своєму складі  $Mo^{3+}$  синтезовано при взаємодії скла  $xM_2O \cdot yMoO_3 \cdot zP_2O_5$  з металічним молібденом в анаеробних умовах при температурі 900-1300° С.

Одержання подвійних фосфатів  $M^I M^{III} P_2O_7$  та  $M^I M^{III} M^{IV} (P_2O_7)_2$ , які містять у своєму складі низьковалентний титан (III) та ванадій, описано в роботах [90, 102-104]. Автором роботи [102] запропонований новий підхід до синтезу фосфатів типу  $M^I M^{III} P_2O_7$ ,  $M^I M^{III} M^{IV} (P_2O_7)_2$  та  $M_2^I M^{III} M^{IV} (PO_4)_3$ , який полягає у взаємодії нітриду титану TiN або оксиду  $Ti_2O_3$  з розплавами систем  $M_2O-P_2O_5-TiN (Ti_2O_3)$  (де M – Na, K, Rb, Cs) в широкому інтервалі температур і мольних співвідношень  $M_2O:P_2O_5$ .

Монокристали  $KTiP_2O_7$  кристалізуються в моноклінній сингонії, пр. гр.  $P2_1/c$  (параметри кристалічної решітки:  $a=7,399(5)$ ,  $b=10,259$ ,  $c=8,207(3)$  Å;  $\beta=106,48^\circ$ ;  $Z=4$ ) [102]. Дана сполука ізоморфна до ряду подвійних дифосфатів загального складу  $KM^{III}P_2O_7$  (де  $M^{III}$  – Fe, Al, Ga, V, Cr, Mo) [92, 99, 103-105]. В основі структури наведених сполук лежить тривимірний каркас, який утворений поєднанням октаедрів  $[TiO_6]$  та дифосфатних груп  $[P_2O_7]$  через загальні кисневі вершини. При цьому кожен октаедр  $[TiO_6]$  зв'язаний шістьма вершинами з тетраедрами  $[PO_4]$ . Довжина зв'язків Ti–O в

деформованих поліедрах  $[\text{TiO}_6]$  в структурі  $\text{KTiP}_2\text{O}_7$  лежать в межах 1,954-2,075 Å і є характерними для тривалентного титану.

Фазоутворення та розчинність оксидів 3d-металів в розплавах систем  $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{M}_2^{\text{III}}\text{O}_3$  (де  $\text{M}^{\text{III}}$  – Fe, Cr, Al, In) розглянуто у роботах [74, 78, 106]. Показано, що для наведених систем у більшості випадків зростання співвідношення  $\text{M}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  призводить до послідовного утворення складних фосфатів:  $\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ ,  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_4$ ,  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{M}_3^{\text{I}}\text{M}_2^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$  та деяких інших сполук. При цьому кожна точка системи  $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Me}_x\text{O}_y$  характеризується певним мольним співвідношенням  $\text{M}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  та певним набором фосфатних аніонів. В залежності від умов термодинамічної рівноваги та термостійкості певних фосфатів лужних та полівалентних металів, в тверду фазу виділяються ті чи інші подвійні фосфати. Крім цього, деякі фосфатні сполуки мають різну розчинність у розплаві при певній температурі [78].

Досить широко досліджені фізичні властивості подвійних фосфатів сімейства NASICON, відомих як суперіонні провідники [107-111] та сегнетоелектрики [22, 112]. При вивченні закономірностей виникнення суперіонного стану в структурі NASICON як модель застосовано подвійний ортофосфат  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  (ФОСКАН). Кореляція "структура-властивість" при фазових переходах  $\alpha \rightarrow \beta$ ;  $\beta \rightarrow \gamma$  базується на відомих даних кристалічної будови окремих фаз [109, 110]. Температура переходу полярної ( $\alpha$ ) в суперіонну ( $\beta$ )-модифікацію може змінюватись при різноманітних заміщеннях в структурі "ФОСКАН" підвищуватись (заміна Sc на Ti) або знижуватись (заміна Sc на Fe) [110]. Таким чином, зміна електрофізичних властивостей, яка спостерігається в рядах твердих розчинів на основі  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ , так і в рядах ізоструктурних сполук, безперечно пов'язана зі зміною кристалічної структури [47, 110]. Закономірності у зв'язку "склад-структура-властивість" стимулювали всебічне дослідження та розробку методів синтезу подвійних фосфатів з структурними каркасами  $\{\text{M}_2(\text{PO}_4)_3\}^\infty$  типу NASICON [22, 113].

Подвійний ортофосфат  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  синтезовано при кристалізації з розчин-розплавів фосфатів лужних металів, насичених  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [107, 114-116]. Вищезгаданий фосфат має підвищену іонну провідність. Кристалічна структура сполуки (при  $300^\circ\text{C}$ ) має такі параметри: пр. гр.  $R_{3c1}$ ,  $a=8,592$ ,  $b=12,129$ ,  $c=8,637\text{ \AA}$ ;  $Z=4$ . Основу структури складають зв'язані в ланцюги октаедри  $[\text{FeO}_6]$  та тетраедри  $[\text{PO}_4]$ , які сполучені вершинами в тривимірний каркас  $\{\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3\}^\infty$ . Перехід високотемпературної ромбічної модифікації (пр. гр.  $R_{3c1}$ , каркас  $\{\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3\}^\infty$ ) до низькотемпературної моноклінної модифікації (пр. гр.  $P2_1/n$ , каркас  $[\text{Fe}_2^{3+}(\text{PO}_4)_3]^{3-}$ ) за рахунок зміщення деяких атомів, які формують каркас, та супроводжується перерозподілом катіонів літію [107]. Значне підвищення іонної провідності виявлено при зміщенні  $\text{Ti}^{4+}$  на  $\text{M}^{3+}$  ( $\text{M} - \text{Al}, \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Sc}, \text{In}, \text{Lu}, \text{La}, \text{Y}$ ) в сполуках типу  $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  [117, 118], причому кореляції з іонним радіусом тривалентного металу не помічено.

Суперіонна провідність, як відомо, пов'язана з іонами лужного металу, які можуть займати чотири позиції в пустотах структури  $\text{M}_n^{\text{I}}\text{M}_2^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$  (де  $0 \leq n \leq 4$ ) [110, 119]. В структурах фосфатів з  $n=3$  ( $\text{M}^{\text{I}} - \text{Li}$ ;  $\text{M}^{\text{III}} - \text{Sc}, \text{Fe}, \text{Cr}$ ) перетворення з ромбічної в моноклінну фазу відбуваються в умовах високої провідності по літію і значно впливають на іонний транспорт.

Кристалічна структура та синтез подвійних фосфатів типу  $\text{M}_3^{\text{I}}\text{M}_2^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$  з розплавів  $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Me}_2\text{O}_3$  (де  $\text{M}^{\text{I}} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ;  $\text{Me}^{\text{III}} - \text{Fe}, \text{Al}, \text{In}, \text{Cr}$ ) наведені в роботі [78, 116, 118]. Подвійні фосфати які містять у своєму складі різні фосфатні аніони типу  $\text{Na}_7(\text{M}^{\text{III}}\text{P}_2\text{O}_7)_4(\text{PO}_4)$  та  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}_2^{\text{III}}(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$ , синтезовані порівняно недавно. Ізоструктурний ряд фосфатів  $\text{Na}_7(\text{M}^{\text{III}}\text{P}_2\text{O}_7)_4(\text{PO}_4)$  (де  $\text{M}^{\text{III}} - \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}$ ) одержано шляхом взаємодії реагентів  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  та  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  або  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) при температурі  $1150^\circ\text{C}$  [120]. Монокристали  $\text{Na}_7(\text{InP}_2\text{O}_7)_4(\text{PO}_4)$  виділено при кристалізації розплаву

$\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{In}_2\text{O}_3$  з мольним співвідношенням  $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  рівним 1,2, який містив 12% (мас.) оксиду індію (III).

Структура наведених фосфатів містить ланки  $(\text{M}^{\text{III}}\text{P}_2\text{O}_7)_4$ , в яких центральний тетраедр  $[\text{PO}_4]$  сполучений вершинами з чотирма поліедрами  $[\text{FeO}_6]$ , кожен з яких зв'язаний з сусіднім октаедром за рахунок загальних вершин груп  $[\text{P}_2\text{O}_7]$ . Отримано подвійні фосфати типу  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}_2(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$  та  $\text{KTa}(\text{PO}_3)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ . Автори роботи [121] наводять структурні характеристики подвійних ультрафосфатів складу  $\text{M}^{\text{I}}_3\text{M}^{\text{III}}\text{P}_8\text{O}_{23}$  з новими формами аніонів. Монокристали наведених сполук мають підвищений вміст лужного металу і є перспективними щодо застосування в квантовій мікроелектроніці.

Методами гідротермального та твердофазного синтезу одержано декілька типів фосфатів, які містять у своєму складі фторид-іон:  $(\text{Cs}_{0,92}\text{K}_{0,08})\text{Na}_9[\text{PO}_4]\text{F}_2$  [122],  $\text{Na}_5\text{TiP}_2\text{O}_9\text{F}$  [123] та  $\text{Na}_{4,6}\text{FeP}_2\text{O}_{8,6}\text{F}_{0,4}$  [124]. В роботі [78] при дослідженні впливу іонів  $\text{F}^-$  на розчинність оксидів  $\text{Me}_2\text{O}_3$  в розплавах систем  $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Me}_2\text{O}_3-\text{MF}$  (де  $\text{M} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ;  $\text{Me} - \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Al}$ ) встановлено утворення подвійних фторидофосфатів  $\text{Na}_5\text{Cr}(\text{PO}_4)_2\text{F}$ ,  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ,  $\text{KCrPO}_4\text{F}$  та деяких інших фосфатних сполук. В результаті досліджень встановлено кристалічну будову синтезованих сполук, запропоновано методики одержання подвійних фторидофосфатів різних типів.

Розплави систем  $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{M}_2\text{O}_3-\text{MF}$  виявились зручним середовищем для вирощування монокристалів сполук типу  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{PO}_4\text{F}$  (де  $\text{M}^{\text{I}} - \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ ;  $\text{M}^{\text{III}} - \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Al}, \text{Ga}$ ), які є структурними аналогами КТР [125].

Таким чином, можна вважати, що подібні за складом та кристалічною будовою фосфатні сполуки будуть виявляти ті чи інші властивості. Дослідження хімізму процесів взаємодії розплавлених фосфатів і фторидофосфатів лужних металів з оксидами 3d-металів, вдале використання даних по розчинності сполук у системах  $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Me}_x\text{O}_y-(\text{MF})$  дозволяє проводити направлений синтез монокристалів багатьох простих та подвійних фосфатів, які володіють цінними фізико-хімічними властивостями.

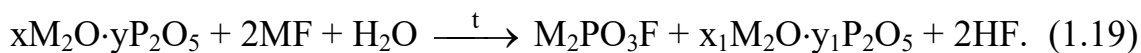
#### 1.4. Фосфато-галогенідні системи лужних металів як середовище синтезу подвійних фосфатів

Детальне вивчення діаграм стану фосфато-галогенідних систем проведено Г.А. Бухаловою [126-129]. В бінарних системах  $\text{MPO}_3\text{-MF(MCl)}$ ,  $\text{M}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{-MF(MCl)}$ ,  $\text{M}_3\text{PO}_4\text{-MF(MCl)}$  встановлено температури відповідних евтектик та зафіксовано утворення фосфатних сполук різних типів. Так, у системі  $\text{M}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{-MCl}$  (де  $\text{M} - \text{Na, K}$ ) [129] мають місце евтектики з  $T_{\text{топл}}$  рівною  $728$  та  $738^\circ\text{C}$  відповідно. При цьому для дифосфатів лужних металів виявлено велику кількість фазових переходів, спричинених зміною просторової конфігурації  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ -іонів – від кутової до майже лінійної. В твердих фазах трьох наведених типів фосфато-хлоридних систем встановлено утворення сполук типу  $\text{MPO}_3\cdot 2\text{MCl}$ ,  $3\text{M}_3\text{PO}_4\cdot \text{MCl}$  та  $\text{MPO}_3\cdot 3\text{M}_4\text{F}_4$  відповідно [129-131].

Фосфато-хлоридні та фосфато-фторидні системи лужних металів використовуються при синтезі подвійних фосфатів лужних та d-металів. Присутність тих чи інших кількостей відповідних галогенідів ( $\text{MF}$ ,  $\text{MCl}$ ) значною мірою впливає на розчинність та взаємодію оксидів полівалентних металів в розплавлених системах типу:  $\text{MPO}_3\text{-MNaI}$ ,  $\text{M}_3\text{PO}_4\text{-MNaI}$  та  $\text{M}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{-MNaI}$  (де  $\text{M} -$  лужний метал).

Галогеніди лужних металів виступають у ролі деполімеризаторів поліфосфатних ланцюжків у розплаві, внаслідок чого розриваються зв'язки  $\text{-P-O-P-O-}$  і утворюються зв'язки  $\text{-O-P-O-M-O-}$ , завдяки чому і зменшується в'язкість фосфатних розплавів та збільшується розчинність оксидів d-металів в фосфатних системах різних типів [132-136].

Автори робіт [132-137] зазначають, що введення галогенід-іону у фосфатні розплави призводить до перебудови структурних фрагментів фосфатів і, як наслідок, утворення нових типів фосфатних сполук. Необхідно відмітити, що для фосфато-галогенідних розплавів характерне явище термогідролізу при високих температурах, яке можна відобразити схемою:



Процес термогідролізу галогенідів лужних металів відбувається за рахунок води, яка присутня в розплаві у складі кінцевих ОН-груп та водних парів атмосфери. Крім того, поряд з кисневими аніонами і різними фосфатними угрупованнями в розплавах має місце утворення фторо- та оксофторокомплексів полівалентних металів. Дослідження метафосфато-галогенідних систем [130, 131, 138] показують, що ланцюжкові метафосфати характеризуються значно більшою хімічною активністю у порівнянні з орто- та дифосфатами. Системи  $MPO_3$ -MF мають більшу схильність до комплексоутворення, порівняно з метафосфато-хлоридними системами лужних металів, в яких комплекси типу  $MPO_3 \cdot 2MCl$  стійкі лише в кристалічних фазах [138].

Фосфато-галогенідні системи трьох вище наведених типів широко використовуються як середовище синтезу складних подвійних фосфатів різних типів:  $M^I M_2^{IV} (PO_4)_3$ ,  $M^I M^{III} P_2O_7$  (де  $M^I$  – Li, Na, K;  $M^{III}$  – р.з.е;  $M^{IV}$  – Zr) [139-142].

Авторами роботи [73] запропоновано використання системи  $2KF \cdot Mn_2P_2O_7$  для синтезу нового подвійного фосфату  $K_2Mn_2P_2O_7F_2$ .

При вивченні взаємодії у системах MF- $P_2O_5$  Г. Грунце встановив, що продуктами реакцій в системах можуть бути ряд фтор- та поліфосфатів у розплаві, HF і навіть  $PO_3F$  в газовій фазі [143, 144].

Один з основних напрямків досліджень подвійних фосфатів лужних та полівалентних металів був розвинутий школою академіка І.В. Тананаєва [10, 80, 81]. Переважна більшість робіт присвячена вивченню взаємодії у фосфато-галогенідних системах і дослідженню подвійних ортофосфатів лужних металів та лантаноїдів, синтезованих з розплавів систем методом спонтанної кристалізації. При використанні добавок KF та KCl з розчин-

розплавів системи  $K_2O-P_2O_5-Ln_2O_3$  були одержані подвійні фосфати типу  $K_3M^{III}(PO_4)_3$  (де  $M^{III} - Nd, Dy$ ) та тверді розчини на їх основі [9, 10].

Досліджено вплив фтору на структуру [145], термічні та механічні властивості фосфатного скла [146]. Встановлено, що введення  $F^-$ -іону в фосфатне скло системи  $NaPO_3-CaF_2-AlF_3$  призводить до збільшення коефіцієнту термічного розширення ( $\alpha$ ), а часткове заміщення полімерних фосфатних фрагментів сприяє утворенню твердих розчинів на основі  $(Ba, Ce)TiO_3$  та збільшення їх провідності. За останнє десятиліття фториди лужних металів набули широкого застосування при синтезі подвійних фторидофосфатів лужних та полівалентних металів методом гідротермального синтезу. При дослідженні взаємодії в системах  $KF-MnO-(NH_4)_2PO_4-H_2O$  та  $CsF-FeO-(NH_4)_2HPO_4-H_2O$  виділено кристали нових фосфатів  $K_2Mn_2P_2O_7F_2$  та  $(Cs_{0,92}K_{0,08})NaFe_9(PO_4)_6F_2$  [73, 122].

На кафедрі неорганічної хімії Київського національного університету протягом багатьох років проводяться дослідження по систематичному вивченню взаємодії оксидів полівалентних металів з фосфатними та фосфато-галогенідними розплавами лужних металів. Перші роботи були присвячені вивченню розчинності оксидів полівалентних металів (Ge, Sn, Nb, Ta, Th, Ti) [132-136] в фосфатних та фосфато-галогенідних системах. В подальших роботах, які проводились під керівництвом професорів М.С. Слободяника та П.Г. Нагорного, було систематизовано одержані результати по дослідженню будови та властивостей кристалічних сполук, які утворюються в системах  $M_2O-P_2O_5-Me_xO_y$  [147]. Це стало фундаментом для переходу до нового етапу досліджень, який більш широко охоплює об'єкти, що вивчаються, дає змогу прогнозувати утворення тих чи інших фосфатних сполук. Використання розплавлених фосфатів лужних металів як середовища для направленої синтезу різних типів фосфатних сполук [75] стало принципово новим підходом щодо розгляду взаємодії оксидів d-металів з розплавленими фосфатами. Взаємодія оксидів полівалентних металів вивчається не з розплавленими індивідуальними фосфатами лужних металів,

а у широкому діапазоні мольних співвідношень  $M_2O:P_2O_5$  від 0,5 до 2,0 в ряду від ультра- до дифосфату ( $M_2P_4O_{11}$ - $MP_2O_7$ - $M_4P_2O_7$ ). В цих системах чітко визначаються області кристалізації та умови утворення складних фосфатних сполук, запропоновані оптимальні співвідношення  $M_2O:P_2O_5$  для одержання фосфатів у монокристалічному стані. Базуючись на розчинність оксидів 3d-металів в розплавах системи  $M_2O-P_2O_5$ , можна передбачати склад утворюваних сполук, а, отже, прогнозувати можливість синтезу подвійних фосфатів з заданими властивостями. Методами фізико-хімічного аналізу встановлено, що розчинення оксиду полівалентного металу треба розглядати не як фізичний, а переважно як хімічний процес. Перехід в рідку фазу (розчинення) оксиду металу відбувається завдяки глибокій хімічній взаємодії між компонентами системи та самими оксидами, на яку впливають процеси комплексоутворення, асоціації частинок та термічної і хімічної деструкції поліфосфатних ланцюжків розплаву.

В роботах [48, 74, 78] проведено систематичне дослідження розчинності та взаємодії оксидів  $CoO$ ,  $NiO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  в розплавах систем  $M_2O-P_2O_5$  (де  $M$  –  $Li$ ,  $Na$ ,  $K$ ) в широкому інтервалі температур та мольних співвідношень  $M_2O:P_2O_5$ . Детально вивчені області утворення подвійних фосфатів, їх рентгеноструктурні та фізико-хімічні характеристики. Досліджена можливість заміщення калію та титану в матриці КТР на лужні та d-метали, що дає змогу досить широко змінювати нелінійно-оптичні властивості кристалів. Встановлено особливості стабілізації низьких ступенів окиснення  $Ti$  та  $V$  (III) в матрицях подвійних фосфатів [102].

Для ряду систем  $M_2O-P_2O_5-Me_2O_3$  (де  $M$  –  $Li$ ,  $Na$ ,  $K$ ;  $Me$  –  $Fe$ ,  $Cr$ ,  $Al$ ,  $In$ ,  $Ga$ ) вивчено вплив добавок фторидів лужних металів на розчинність та фазоутворення фосфатних та фторидофосфатних сполук в розплавах. В результаті проведених досліджень виділено різні типи подвійних фосфатів лужних та 3d-металів [74, 78], встановлено області їх кристалізації та запропоновано способи синтезу фосфатних сполук. При цьому показано, що наявність в розплавах  $M_2O-P_2O_5-Me_xO_y$  невеликих кількостей галогенідів



лужних металів дозволяє не тільки підвищити розчинність оксидів, а й понизити температуру процесів розчинення та взаємодії оксидів d-металів в розплавах та зменшити в'язкість фосфатних систем. Фізико-хімічними методами дослідження встановлено склад, будову та властивості синтезованих сполук, виявлено ряд чинників які впливають на утворення подвійних фосфатів. Опираючись на взаємозв'язок "склад-структура-властивості", запропоновано широкий спектр використання неорганічних фосфатів з цінними властивостями.

### 1.5. Властивості подвійних фосфатів

Подвійні фосфати, які містять у своєму складі лужні і 3d-метали, (р. з. е.), можуть володіти цілим рядом цінних фізичних та фізико-хімічних властивостей. Конденсовані фосфати і матеріали на їх основі широко використовуються як суперіонні провідники, піро-, сегнето- та п'єзоелектрики, мають магнітні, оптичні та нелінійно-оптичні властивості.

Дослідження фосфатних систем лужних металів, що містять оксиди перехідних металів, встановлення хімізму процесів, які відбуваються в реакційних середовищах, їх направлене використання розкриває широкі можливості щодо синтезу та вирощування монокристалів багатьох складних фосфатів.

Відомим представником подвійних фосфатів, які мають сегнетоелектричні властивості, є  $\text{KTiOPO}_4$  (КТР). Відкриття у 80-х роках [148, 149] в кристалах типу  $\text{M}^I\text{M}^{IV}\text{OPO}_4$  нелінійно-оптичних та електрофізичних властивостей спонукали до розширення робіт по вивченню сполук даного типу. Структурні дослідження кристалів  $\text{KTiOPO}_4$  [149-151], вперше проведені Оувардом, вказують на належність сполуки до ромбічної сингонії пр. гр.  $\text{Pn}2_1\text{a}$  з параметрами кристалічної решітки:  $a=12,814$ ,  $b=10,616$ ,  $c=6,404$  Å. У кристалічній решітці КТР наявні два структурно різні октаедри  $[\text{TiO}_6]$ , які послідовно чергуються і утворюють нескінченні

ланцюжки вздовж осі  $z$ . Ланцюги октаедрів  $[\text{TiO}_6]$  об'єднуються через ізольовані тетраедри  $[\text{PO}_4]$  в об'ємний тривимірний каркас. Зміщення з центрального положення атома титану в поліедрах  $[\text{TiO}_6]$  призводить до появи сегнетоелектричних властивостей сполук [152]. Заміна калію на інші лужні метали в структурі  $\text{M}^{\text{I}}\text{TiOPO}_4$ , де  $\text{M}^{\text{I}} - \text{Li, Na}$  [150], призводить до перебудови ланцюжків з  $[\text{TiO}_6]$ -октаедрів, яка пов'язана з розмірами поліедрів лужних металів та їх поляризуючою здатністю [153, 154, 160]. При цьому іони лужних металів виступають компенсаторами заряду та впливають на процес формування матриці структури.

В роботі [155] наведена структура та деякі електрофізичні властивості монокристалів складу  $\text{K}_{0,84}\text{Na}_{0,16}\text{TiOPO}_4$ . Часткове заміщення лужного металу в структурі  $\text{KTiOPO}_4$  дає змогу впливати на сегнетоелектричні [156] та нелінійно-оптичні властивості [156-161], які пов'язані з електричною поляризацією. При гомовалентному заміщенні лужних металів та титану в фосфатній матриці КТР одержано ряд ізоструктурних сполук, об'єднаних в сімейство  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{IV}}\text{OPO}_4$  (де  $\text{M}^{\text{I}} - \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$ ;  $\text{M}^{\text{IV}} - \text{Sn, Ge}$ ) [150]. Досліджено будову ряду фосфатів  $\text{KM}^{\text{III}}\text{PO}_4\text{F}$  (де  $\text{M}^{\text{III}} - \text{Cr, Fe, Al}$ ) [78], які є аналогами КТР. Суттєвою відмінною наведених сполук є компенсація заряду при введенні у матрицю КТР тривалентного металу, яка досягається заміщенням одного з атомів кисню поліедру  $[\text{TiO}_6]$  на атом фтору. Гетеровалентні заміщення титану на комбінації з 3d-металів [150] призводять до утворення твердих розчинів складу  $\text{KTi}_{1-x}\text{Ge}_x\text{OPO}_4$  ( $0 < x < 0,39$ ),  $\text{K}_{0,84}\text{Nb}_{0,08}\text{Ti}_{0,92}\text{OPO}_4$ ,  $\text{K}_{1-2x}\text{Cr}_{0,5-x}\text{Nb}_{0,5+x}\text{OPO}_4$  ( $0,04 \leq x \leq 0,08$ ) тощо. Подвійні фосфати сімейства КТР також мають діелектричні [162, 163], суперіонні [164] та піроелектричні [165, 166] властивості.

В огляді з кристалохімії подвійних фосфатів А.М. Смолеговського [47] значну увагу зосереджено на взаємозв'язку "склад-структура-властивості" у фосфатних сполуках типу  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}_2^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$  та  $\text{M}_3^{\text{I}}\text{M}_2^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ . Синтез та дослідження структури подвійних фосфатів  $\text{M}_3^{\text{I}}\text{M}_2^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$  (де  $\text{M}^{\text{I}} - \text{Li, Na, K}$ ;

$M^{III}$  – Sc, Fe, Ti, Cr) описано в роботах [107, 108, 112, 167]. Фосфати типу  $M_3^I M_2^{III} (PO_4)_3$  (де  $M^I$  – Li, Na;  $M^{III}$  – Fe, Sc) мають підвищену іонну провідність та сегнетоелектричні властивості, як і багато споріднених сполук з структурними каркасами  $\{M_2(\text{ЭO}_4)_3^{n-}\}_\infty$  [22]. Так, подвійні фосфати  $Na_3Fe(PO_4)_3$  і  $Li_3M^{III}(PO_4)_3$  ( $M^{III}$  – Sc, Fe, Ti) та тверді розчини на їх основі, наприклад,  $Li_{3-2x}(Sc_{1-x}M_x)_2(PO_4)_3$  (де  $M$  – Ti, Zr;  $x=0,10$ ) володіють іонною провідністю [107, 167, 168]. Подвійні фосфати складу  $Na_3(Sc, Cr)_2(PO_4)_3$  – відомі представники сегнетоелектриків із сімейства сполук з структурними каркасами  $\{M_2(\text{ЭO}_4)_3^{4-}\}_\infty$ .

Структурні дослідження та синтез фосфатів типу  $M^I M_2^{IV} (PO_4)_3$ , де  $M^I$  – Li, Na, K, Rb, Cs;  $M^{IV}$  – Th, Hf, Zr, Sn, Ti, описано в роботах [169-171]. Більшість сполук синтезовано з розплавів мета- та дифосфатів лужних металів насичених відповідними оксидами, взятими у певних концентраціях. Подвійні фосфати типу  $NaM^{IV}_2(PO_4)_3$ , де  $M^{IV}$  – Th, U, Zr, Hf, одержано при спіканні стехіометричних кількостей відповідних реагентів при 1100-1200° С або кристалізацією з застосуванням різних флюсів [170, 171]. Наявність сегнетоелектричних властивостей сполук  $NaTh(PO_4)_3$  і  $KTh(PO_4)_3$ , синтезованих з розплавів, та детальний аналіз їх структурних особливостей наведено у роботах [172, 173]. Встановлена можливість одержання монокристалів подвійних фосфатів  $NaGe_2(PO_4)_3$ ,  $NaTi_2(PO_4)_3$ ,  $M^I Sn_2(PO_4)_3$  (де  $M^I$  – Na, K,  $NH_4$ ) гідротермальним та твердофазним методами [174, 175].

Найбільш відомим та дослідженим представником іонних провідників сімейства сполук "NASICON" є подвійний фосфат  $NaZr_2(PO_4)_3$ , структуру якого вперше розшифровано Хагманом у 70-х роках [176]. Структура сполуки належить до ромбоєдричної сингонії, пр. гр.  $R\bar{3}c$ , параметри кристалічної решітки:  $a=8,804$ ,  $c=22,758$  Å. Основу структури складає каркас  $\{Zr_2(PO_4)_3^-\}$ , побудований з об'єднаних вершинами поліедрів  $[ZrO_6]$  та  $[PO_4]$ . Атоми кисню є спільними для двох типів поліедрів. Атоми натрію

розташовуються в пустотах каркасу і мають деформоване октаедричне кисневе оточення. Завдяки наявності у такому каркасі [176, 177] порожнин двох типів, які об'єднуються у канали в напрямку перпендикулярному площині  $xy$ , при підвищенні температури виникає іонна провідність. Каркас сполуки дозволяє заміщувати катіони лужного металу та реалізувати гомо- та гетеровалентні заміщення  $Zr^{4+}$  на комбінації іонів з 3d- та 4f-металів.

Використовуючи подібність будови тетраедрів  $[SiO_4]$  та  $[PO_4]$ , частину позицій фосфатних поліедрів у структурі  $M^I M_2^{IV} (PO_4)_3$  можна змістити на тетраедри  $[SiO_4]$ . Так, були отримані тверді розчини заміщення  $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$  та  $Na_{1+x}Zr_{2-x}In_x(PO_4)_3$  ( $0 < x < 1,85$ ), які мають значну іонну провідність за рахунок збільшення кількості рухливих іонів  $Na^+$  в порожнинах каркасу [178, 179]. За останній час з'явилися повідомлення про вивчення будови та іонної провідності твердих розчинів  $Na_{1+x}M_xZr_{2-x}P_3O_{12}$ , в яких частину позицій атомів цирконію займають 4f-метали – Yb, Er, Dy [180].

На відміну від подвійного фосфату  $NaZr_2(PO_4)_3$  [176], у структурі сполук з тривимірним каркасом  $\{M_2(PO_4)_3\}^{n-}$  (де M – U, Th та інші 4f-метали) відсутні ланцюжки, а атоми кисену об'єднують поліедри  $[MO_6]$  та  $[PO_4]$  у структурні блоки. Згідно А.М. Смолеговського [47], спостерігається пониження симетрії просторової групи  $R\bar{3}c$  до  $C2/c$  (або  $C/c$ ), яке відбувається за рахунок входження в каркас катіону  $M^{4+}$  з більшим радіусом. Це спричиняє деформацію кристалічної решітки та впливає на властивості подвійних фосфатів [162-166]. Таким чином, для фосфатних сполук чітко прослідковується взаємозв'язок склад-структура-властивість. Сегнетоелектричні властивості подвійних фосфатів пов'язані зі зміщенням екваторіальних позицій металу в кисневих поліедрах  $[MO_x]$ , а наявність катіонів лужних металів в каналах каркасу структури, безперечно, пов'язана з іонною провідністю. В роботі [48] встановлена можливість твердофазного синтезу сполук типу  $M^I Ni_2 M^{IV} (PO_4)_3$  та  $M_3^I M^{II} M^{IV} (PO_4)_3$  (де  $M^I$  – Li, Na, K;  $M^{II}$  – Co, Ni;  $M^{IV}$  – Ti, Zr, Sn). Для одержаних сполук досліджено залежності

діелектричних втрат та провідності від температури. "Насіконоподібні" подвійні фосфати кристалізуються в ромбоєдричній сингонії і є ізоструктурними з  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ , тому можуть бути використані як іонні провідники [48, 181].

Ряд подвійних фосфатів, які належать до "олівіноподібного" типу  $\text{LiM}^{\text{II}}\text{PO}_4$  ( $\text{M}^{\text{II}}$  – Ni, Co, Mn) мають аномальні магнітні властивості [182]. При температурах ( $23 \pm 2^\circ \text{C}$ ) сполуки переходять з парамагнітного в антиферромагнітний стан, про що вказує максимальне значення магнітної сприйнятливості ( $\chi$ ). При температурах від  $-266^\circ$  до  $+27^\circ \text{C}$  для монокристалів  $\text{KTiOPO}_4$  досліджені температурні залежності оптичного подвійного променезаломлення [183]. Виявлено різку зміну подвійного променезаломлення, яке проявляється в температурному інтервалі від  $-146^\circ$  до  $-118^\circ \text{C}$  і супроводжується явищем гістерезису. Каталітичні властивості деяких нових складних подвійних ортофосфатів цирконію та заліза наведені в роботі [184]. За останні роки значних успіхів досягнуто в області біохімії неорганічних поліфосфатів [185] та у створенні матеріалів на основі полімерних фосфатів, сумісних з людським організмом [186].

Узагальнюючи огляд літератури по синтезу та дослідженню подвійних фосфатів лужних та перехідних і полівалентних металів, слід зазначити наступне. Детально досліджені можливості використання різних методів синтезу подвійних фосфатів багатьох типів:  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{PO}_4$ ,  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}(\text{PO}_3)_3$ ,  $\text{M}_2^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{M}_2^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}(\text{PO}_3)_4$ ,  $\text{M}_3^{\text{I}}\text{M}_2^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{P}_2\text{O}_7$  та деяких інших фосфатних сполук.

Вивчена взаємодія оксидів  $\text{MO}_2$  ( $\text{M}$  – U, Hf, Ti, Zr, Ge, Sn) в розплавлених фосфатах лужних металів та визначені області утворення подвійних фосфатів. Досліджено фазоутворення та розчинність оксидів нікелю та кобальту (II), феруму, хрому, титану, ванадію та алюмінію (III) у розплавах систем  $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$  ( $\text{M}$  – Li, Na, K) в широкому інтервалі температур та мольних співвідношень.

Показано вплив фторидів лужних металів на розчинність деяких оксидів тривалентних металів у системах  $M_2O-P_2O_5-M_2O_3$  та можливість синтезу подвійних фосфатів та фторидофосфатів.

Поряд з цим, подвійні фосфати полівалентних металів вивчені недостатньо. В літературі відсутні дані по розчинності та взаємодії оксиду мангану (III) в розплавлених фосфатних системах  $M_2O-P_2O_5$  (де  $M - Li, Na, K$ ). Не досліджено вплив фторидів лужних металів на взаємодію та розчинність оксидів  $Mn_2O_3, CoO$  та  $NiO$  в розплавлених системах  $M_2O-P_2O_5-Me_xO_y-MF$  [1].

Вивчення фазових рівноваг у таких розплавах, визначення областей утворення та кристалізації подвійних фосфатів дає змогу використовувати досліджувані системи як середовище для вирощування монокристалів різних фосфатних сполук.

З точки зору одержання різних типів подвійних фосфатів мангану привертає увагу використання нітратів лужних металів в ролі окисника у процесах взаємодії в твердій фазі та розплавах фосфатів лужних металів.

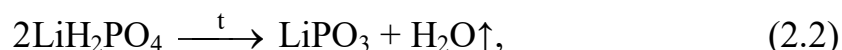
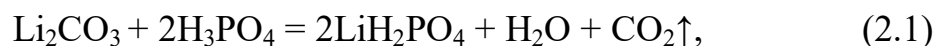
Детальному вивченню окресленого кола питань присвячена дана робота.

## РОЗДІЛ 2

### Вихідні препарати та методика експерименту

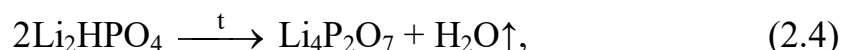
#### 2.1. Вихідні препарати

В роботі як вихідні препарати використовували фосфати лужних металів (Li, Na, K) та оксиди полівалентних металів. Застосовували метафосфати  $\text{NaPO}_3$  та  $\text{KPO}_3$  реактивної кваліфікації х. ч., метафосфат літію одержували за схемою реакції:



виходячи з препарату  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (х. ч.) і концентрованої (84,9%) ортофосфатної кислоти (концентрацію  $\text{H}_3\text{PO}_4$  перевіряли титруванням по метилоранжу). Одержаний розчин  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  випаровували на полум'ї газового пальника до видалення води, а твердий залишок сплавляли в платиновій чашці, поступово нагріваючи до температури  $800^\circ\text{C}$ , з витримкою протягом 2-3 годин. Отриманий прозорий розплав  $\text{LiPO}_3$  виливали на мідну пластинку.

Використовували дифосфат калію  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  кваліфікації ч.д.а. Дифосфат натрію одержували виходячи з кристалогідрату  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  кваліфікації ч.д.а, зневоднюючи його на полум'ї газового пальника з наступним прожарюванням  $950^\circ\text{C}$  в шахтній печі. Дифосфат літію одержували аналогічно метафосфату, згідно схеми реакції:



з наступним видаленням води шляхом нагрівання і прожарювання твердого залишку при  $800^\circ\text{C}$  протягом 2-3 годин.

В роботі були використані реактивні препарати слідуєчих оксидів: NiO (ч.), Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ч.д.а.), CoO (х.ч.), MnO (ч.д.а); фторидів лужних металів: NaF (ч.), KF (ч.), LiF (ч.). Для проведення твердофазного синтезу використовували такі вихідні препарати: метафосфат Mn(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (х.ч.), який отримували шляхом прожарювання Mn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O при 640° С протягом 3-4 годин, та нітрати лужних металів кваліфікації (ч.д.а.). При проведенні хімічного аналізу застосовували розчини кислот HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COOH кваліфікації х.ч., розчини гідроксиду натрію та аміаку кваліфікації ч.д.а.

## 2.2. Методика проведення експерименту

Вивчення взаємодії в системах M<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (де М – Li, Na, K) проводили методом ізотермічного насичення розплавів M<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (мольні співвідношення M<sub>2</sub>O:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> від 0,5 до 2,0) оксидом Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температурах 650-970° С. Використовували метод повільного охолодження розплавів, гомогенізованих при високих температурах. Для цього використовували шахтні печі СШОЛ-116 з автоматичним регулятором швидкості підйому та зниження температури "РиФ-101", який дозволяє регулювати швидкість охолодження в діапазоні 1-20 град/год.

Для приготування розплавів в області співвідношень M<sub>2</sub>O:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub><1,0 (де М – Li, Na, K), використовували гідрофосфат амонію (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> або NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> кваліфікації ч.д.а. При приготуванні розплавів з мольними співвідношеннями M<sub>2</sub>O:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>>1,0 використовували відповідні дифосфати та метафосфати лужних металів.

Експерименти виконували таким чином: для одержання розплавів з заданими мольними співвідношеннями M<sub>2</sub>O:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> вихідні суміші розрахованих кількостей реагентів (фосфати лужних металів та амонію) ретельно перетирали в агатовій ступці і поміщали в платинові тиглі, прожарювали на полум'ї газового пальника до повного видалення летких



речовин. Потім тиглі поміщали в піч шахтного типу і гомогенізували розплави при температурі 650-900° С. Гомогенні розплави  $M_2O-P_2O_5$  поступово насичували оксидом мангану (III) при вибраній температурі протягом 7-10 годин, до встановлення рівноваги між рідкою та кристалічною фазами. При відповідних температурах відбирали проби рідких рівноважних фаз та аналізували їх на вміст мангану титриметрично, за методикою [187]. Решту розплаву кристалізували, повільно охолоджуючи зі швидкістю 2,5-10 град/год, до температури кристалізації, яка встановлювалась візуально (поява кристалів на поверхні або по всьому об'єму розплаву). Одержані кристалічні фази відмивали розведеними розчинами мінеральних кислот, промивали ацетоном, сушили і піддавали аналізу [1].

Дослідження впливу фторид-іонів на взаємодію у розплавах систем  $M_2O-P_2O_5-Me_xO_y-MF$  (де  $Me_xO_y$  –  $Mn_2O_3$ ,  $NiO$  та  $CoO$ ) проводили у двох розрізах: у присутності 10 та 20% (мас.) відповідних фторидів лужних металів. Методика експерименту дещо відрізнялася від попередньої. Приготовлені суміші вихідних речовин із заданими мольними співвідношеннями  $M_2O:P_2O_5$  перетирали з оксидами 3d-металів та прожарювали в платинових тиглях на полум'ї газового пальника до видалення аміаку та води. Розплави гомогенізували при температурах 800-920° С 2-3 години та вносили розраховані кількості фторидів лужних металів, перемішували і знову доводили до гомогенного стану, піднімаючи температуру на 30-50° С.

Після насичення оксидом мангану (III) розплави перемішували та витримували протягом 3-4 годин, встановлювали температуру початку кристалізації твердої фази, як у попередньому випадку. При відповідних температурах відбирали проби рідких рівноважних фаз розплавів систем  $M_2O-P_2O_5-Me_xO_y-MF$  (де  $Me_xO_y$  –  $Mn_2O_3$ ,  $NiO$  та  $CoO$ ) та аналізували на вміст 3d-металів за методиками [187-189]. Потім піднімали температуру на 20-30° С та відкрисалізували розплави в інтервалі 970-680° С. Одержані

кристали відмивали від розплаву розведеними розчинами мінеральних кислот або водою та обробляли як в попередньому випадку.

Для одержання монокристалів подвійних фосфатів кристалізацію проводили в умовах температурного градієнту  $10-15^{\circ}\text{C}/\text{см}$  в інтервалі  $680-970^{\circ}\text{C}$  при швидкості охолодження  $2-5$  град./год.; об'єм тигля складав  $100-150$  мл, маса розплаву системи –  $40-60$  г.

Дослідження взаємодії між еквімолярними кількостями  $\text{MNO}_3$  і  $\text{Mn}(\text{PO}_3)_2$ , де  $\text{M} - \text{Li, Na, K}$ , проводили методом твердофазного синтезу при температурах, які були встановлені у попередніх термогравіметричних дослідженнях [190]. Для цього розраховані кількості вихідних компонентів ретельно перетирали в агатовій ступці і поміщали в фарфорові тиглі, витримували  $20-24$  години при відповідних температурах. Одержані сполуки піддавали фізико-хімічним дослідженням.

Паралельно досліджували взаємодію у розплавах  $\text{Mn}(\text{PO}_3)_2\text{-MNO}_3$  при надлишку відповідних нітратів (масове співвідношення –  $1:5$ ). Приготовлені суміші нагрівали до температури  $340-450^{\circ}\text{C}$ , гомогенізували і витримували  $20-24$  години. Тверді фази відмивали водою, промивали ацетоном, висушували і досліджували кількісним хімічним та фізико-хімічними методами аналізу.

Вивчення взаємодії у системах  $\text{M}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-MnO-MNO}_3$  (де  $\text{M} - \text{Li, Na, K}$ ) проводили в діапазоні вихідних мольних співвідношень  $\text{M}_2\text{O:P}_2\text{O}_5$  від  $0,5$  до  $1,0$ , зі змінною кількістю відповідних нітратів лужних металів. При цьому концентрація  $\text{MnO}$  у всіх розплавах залишалась постійною –  $20\%$  масових. Вихідні реагенти перетирали і прожарювали до повного видалення амоніаку та води. В першому випадку до сумішей додавали надлишок окисника (масове співвідношення система  $\{\text{M}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-MnO}\}:\text{MNO}_3$  рівне  $1:5$ ) і поступово нагрівали до температури близької до  $T_{\text{пл}}$  відповідного нітрату. Гомогенний розплав, який утворюється через  $1-1,5$  години, перемішували і витримували при постійній температурі  $20-24$  години. У другому випадку досліджували взаємодію у розплавах систем  $\text{M}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-MnO-MNO}_3$ , які

містили 25% та 35% (мас.) відповідних нітратів лужних металів. Приготовлені і прожарені суміші вихідних компонентів доводили до гомогенного стану, поступово піднімаючи температуру. Потім вносили розраховану кількість нітрату і після повного видалення диоксиду азоту поступово збільшували температуру до повної гомогенізації розплавів (600-750° С). Розплави перемішували і витримували 2-3 години при постійній температурі. Температуру початку кристалізації розплавів встановлювали візуально при охолодженні 2,5 град./хв. Потім піднімали температуру на 40-60° С і відкрystalізовували розплави протягом 20-24 годин в інтервалі 450-750° С. Одержані кристали відмивали від розплаву розведеними мінеральними кислотами, промивали ацетоном, сушили і аналізували.

Для кількісного визначення вмісту фосфору, мангану, кобальту, нікелю та лужних металів наважки твердих фаз переводили в розчинний стан. Для цього застосовували дві методики: у першому випадку наважку речовини розчиняли в розведеному або концентрованому розчині соляної або азотної кислоти, при слабкому нагріванні на полум'ї газового пальника з наступним охолодженням та переведенням в мірні колби [1]. Такі розчини піддавалися хімічному аналізу: вміст фосфору [191] та мангану [187] визначали титриметрично за відповідними методиками, вміст кобальту та нікелю – титруванням з ксиленовим оранжевим [188, 189]. У другому випадку наважку сплавляли з п'ятикратним надлишком  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в платиновому тиглі при температурі 950° С протягом 20-30 хв. Потім вилуговували сплави розведенню азотною кислотою (1:3 або 1:1), переносили в мірні колби та піддавали хімічному аналізу за наведеними методиками.

Атомно-абсорбційний аналіз на вміст натрію та калію в подвійних фосфатах проводили на спектрофотометрі С-302. Кількісний вміст літію визначали методом полум'яної фотометрії. Розклад проби кристалічних фаз проводили розчиненням в мінеральних кислотах та послідовним визначенням за методикою [192]. Відносні помилки визначень складали 1-2%.

Одержані сполуки досліджувались такими методами:

1. Рентгенофазовий аналіз. Дифрактограми полікристалів реєстрували на дифрактометрі "Дрон-3.0" (Cu,  $K_{\alpha}$ -випромінювання, швидкість сканування – 2 град/хв). Параметри кристалічної решітки уточнювались за програмою "INDEX".

2. Рентгеноструктурний аналіз. Повний рентгеноструктурний аналіз проводили на автоматичних чотирьохколових дифрактометрах "Siemens P3/PC" та "Enraf – Nonius CAD 4". Інтегральні інтенсивності відбиттів вимірювали  $2\theta:\theta$  методом (Mo,  $K_{\alpha}$ -випромінювання, графітовий монохроматор). Структури сполук розраховувались методом важкого атома, а також із використанням в якості початкових координат атомів ізоструктурної сполуки. Уточнення структур проводили повноматричним МНК в анізотропному наближенні для всіх атомів, всі розрахунки виконані за програмами комплексу "SHELX-97" [193] на IBM PC.

3. ІЧ-спектроскопія. ІЧ-спектри зразків знімали на приладі UR-10 та UR-20 (Carl Zeiss Iena), в таблетках з KBr в області 400-1600  $\text{cm}^{-1}$ .

4. Термогравіметричний аналіз. Термічні дослідження проводили на дериватографі Q-1500 "квазі" (Угорщина).

5. Електронна спектроскопія. Спектри дифузного відбиття полікристалічних зразків знімали на двопроменевому спектрофотометрі "Specord M-40" в діапазоні хвильових чисел 30000-12000  $\text{cm}^{-1}$ .

6. Магнетохімічні дослідження. Магнетохімічні властивості одержаних сполук були досліджені за методом Фарадея [194, 195] в інтервалі 3-400 К (магнетометр Manics DSM-8, Швейцарія). При розрахунках магнітної сприйнятливості сполук була врахована діамагнітна поправка, розрахована за константами Паскаля [196].

7. ЕПР-спектроскопія. Спектри електронного парамагнітного резонансу записано на спектрометрі "PS 100-X" при температурі 23° С.

8. Вимірювання діелектричної сталої ( $\epsilon$ ) полікристалів синтезованих подвійних фосфатів проводили на приладі (рис. 2.1).

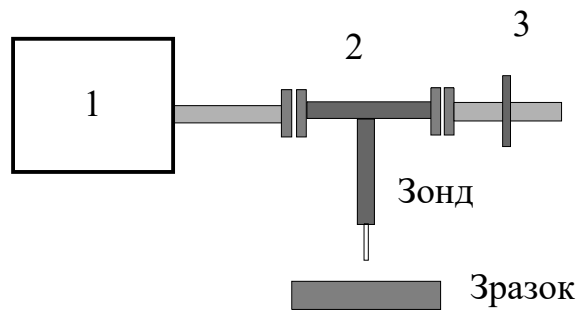


Рис. 2.1. Схема пристрою для вимірювання діелектричної сталюї.

- 1 – стандартний панорамний вимірювач КСХ Р2-65 коефіцієнта стоячої хвилі;
- 2 – коаксіально-хвильовий перехід;
- 3 – короткозамкнутий поршень.

## РОЗДІЛ 3

Дослідження взаємодії в системах  $M_2^I O-P_2O_5-Mn_2O_3$  (де  $M^I - Li, Na, K$ )3.1. Взаємодія в розплавленій системі  $Li_2O-P_2O_5-Mn_2O_3$ 

Взаємодію та розчинність оксиду мангану (III) в системі  $Li_2O-P_2O_5-Mn_2O_3$  вивчали у діапазоні температур 750-950° С. Мольні співвідношення  $Li_2O:P_2O_5$  змінювали в інтервалі від 0,5 до 1,8. Концентрацію  $Mn_2O_3$  у вихідних розплавах досліджуваної системи змінювали в інтервалі 4,5-22,0% мас.

Вихідні суміші системи  $Li_2O-P_2O_5-Mn_2O_3$  готували, використовуючи безводні реагенти  $LiPO_3$ ,  $Li_4P_2O_7$  та  $NH_4H_2PO_4$  (або  $(NH_4)_2HPO_4$ ), змішуючи їх в розрахованих кількостях з наступним обезводненням та сплавленням при температурі 750-800° С. У розплави з різним співвідношенням  $Li_2O:P_2O_5$  вносили  $Mn_2O_3$  і сплавляли їх при підвищеній температурі в платинових тиглях до гомогенного стану протягом 2-4 годин при періодичному перемішуванні. Гомогенні розплави витримували при відповідних температурах протягом 7-8 годин, до встановлення рівноваги між рідкою та кристалічною фазами.

Фазові рівноваги досліджувались візуально-політермічним методом. Рівноважні рідкі фази відділяли від кристалічних шляхом зливання, а рештки розплаву відмивали розбавленими розчинами мінеральних кислот. Тверді фази ідентифікували з використанням кількісного хімічного та фізико-хімічних методів аналізу. У злитих рівноважних рідких фазах визначали вміст оксиду мангану (III) за методикою [187].

Вміст  $Mn_2O_3$  в рівноважних рідких фазах системи  $Li_2O-P_2O_5-Mn_2O_3$  при різних мольних співвідношеннях  $Li_2O:P_2O_5$  при температурі 800° та 900° С наведений на рис. 3.1. На кривих розчинності оксиду мангану (III) спостерігається декілька чітко виражених екстремумів, які свідчать про складну хімічну взаємодію в системі. Максимальна розчинність  $Mn_2O_3$  в

системі  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Mn}_2\text{O}_3$  становить 20,80% мас. для розплаву з мольним співвідношенням  $\text{Li}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  рівним 0,91.

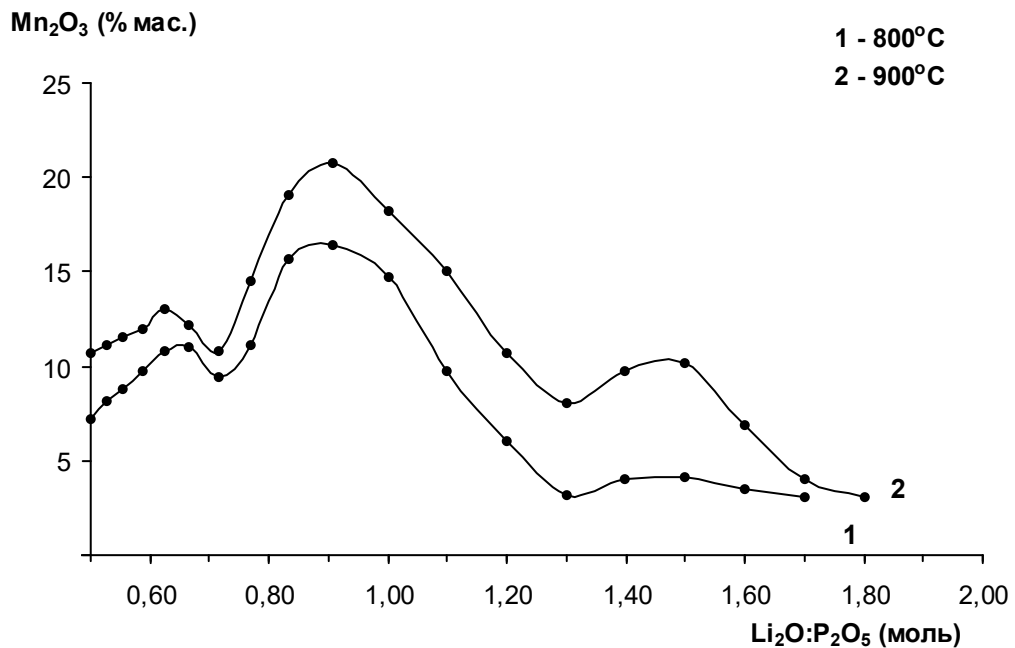


Рис. 3.1. Ізотерми розчинності  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  в системі  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

Порівнюючи вміст  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  у рівноважних рідких фазах досліджуваної системи при температурах  $800^\circ\text{C}$  та  $900^\circ\text{C}$ , можна відмітити зменшення розчинності оксиду мангану (III) в області більших мольних співвідношень  $\text{Li}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  (1,1-1,8).

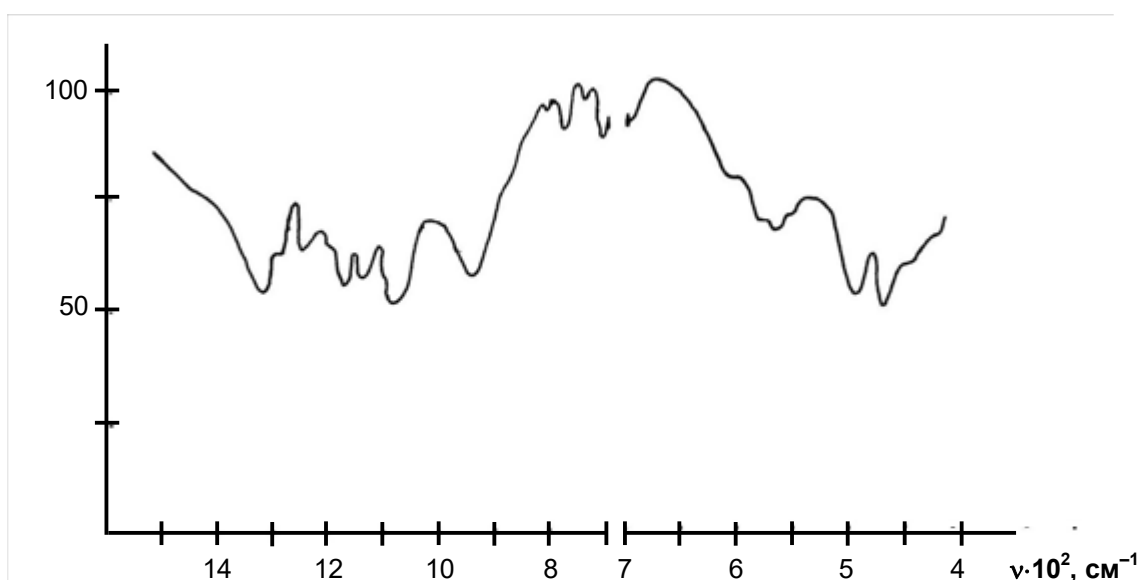
Згідно даних хімічного аналізу твердих фаз (табл. 3.1), які утворюються при кристалізації гомогенних розплавів з різними співвідношеннями  $\text{Li}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ , виділено такі сполуки: подвійний фосфат складу  $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$  виділено в межах мольних співвідношень  $\text{Li}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  від 0,5 до 0,76; дифосфати  $\beta\text{-Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  та  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  кристалізуються в діапазоні мольних співвідношень  $\text{Li}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  0,76-1,3 та 1,3-1,8 відповідно.

Дифосфати мангану ідентифіковані за даними хімічного аналізу та ІЧ-спектроскопії і відповідають описаним в роботі [197]. Структура сполуки

Дані хімічного аналізу синтезованих сполук (% мас.)

Формула сполуки	Li <sub>2</sub> O		MnO		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
	розр.	одерж.	розр.	одерж.	розр.	одерж.
Li <sub>2</sub> Mn(PO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	7,80	7,77	18,44	18,48	73,76	73,75
β-Mn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-	-	50,0	49,89	50,0	50,14
Mn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-	-	50,0	50,01	50,0	50,18

β-Mn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> належить до моноклінної сингонії, пр. гр. C2/m з параметрами кристалічної решітки: a=6,63, b=8,58, c=4,54 Å; β=102,7°. На рис. 3.2 наведено ІЧ-спектр подвійного тетраметафосфату Li<sub>2</sub>Mn(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.

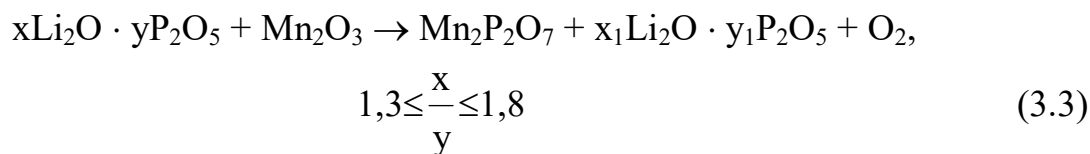
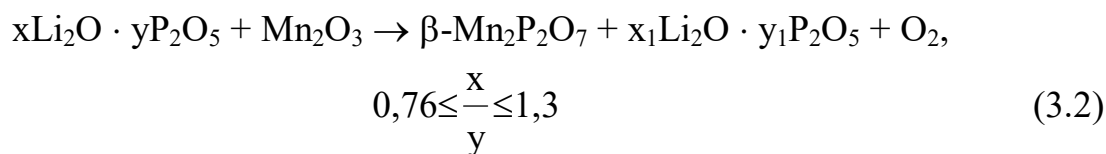
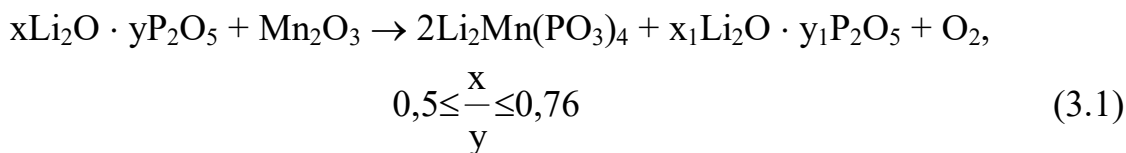
Рис. 3.2. ІЧ-спектр подвійного фосфату Li<sub>2</sub>Mn(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.

Присутні характеристичні коливання  $\nu_s$  P-O-P в області 700-800  $\text{cm}^{-1}$  свідчать про наявність поліфосфатних ланцюжків з тетрадрів [PO<sub>4</sub>] в структурі подвійного фосфату Li<sub>2</sub>Mn(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. Методом рентгеноструктурного аналізу встановлено параметри кристалічної решітки сполуки Li<sub>2</sub>Mn(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> : пр.гр. Pnma; a=9,268(1), b=9,421(1), c=10,088(1) Å. При проведенні



деріватографічних досліджень встановлено, що подвійний фосфат  $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$  конгруентно плавиться при температурі  $760^\circ\text{C}$ .

Процеси хімічної взаємодії з утворенням фосфатних сполук у системі  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Mn}_2\text{O}_3$  можна інтерпретувати схемами реакцій:



### 3.2. Взаємодія в розплавленій системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Mn}_2\text{O}_3$

Розчинність та взаємодію оксиду мангану (III) у системі  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Mn}_2\text{O}_3$  досліджували в діапазоні мольних співвідношень  $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  від 0,5 до 1,5 в інтервалі температур  $600-950^\circ\text{C}$ . Концентрацію  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  в розплавах системи змінювали в межах 5,0-30,0% мас. Фазові рівноваги в розплавах системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Mn}_2\text{O}_3$  досліджені візуально-політермічним методом.

Одержання рівноважних розплавів, спосіб отримання кристалічних та рідких фаз, методи дослідження їх складу і будови були аналогічними для всіх систем  $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Mn}_2\text{O}_3$  (де  $\text{M} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ). Рівноважні кристалічні фази були виділені та ідентифіковані методами фізико-хімічного аналізу.

Криві розчинності оксиду мангану (III) в досліджуваних розплавах при температурах  $650-900^\circ\text{C}$  наведено на рис. 3.3. Максимальне значення вмісту

$Mn_2O_3$  в системі  $Na_2O-P_2O_5-Mn_2O_3$  становить 26,0% мас. при температурі  $900^\circ C$  та мольному співвідношенні розплаву  $Na_2O:P_2O_5$  рівному 1,2.

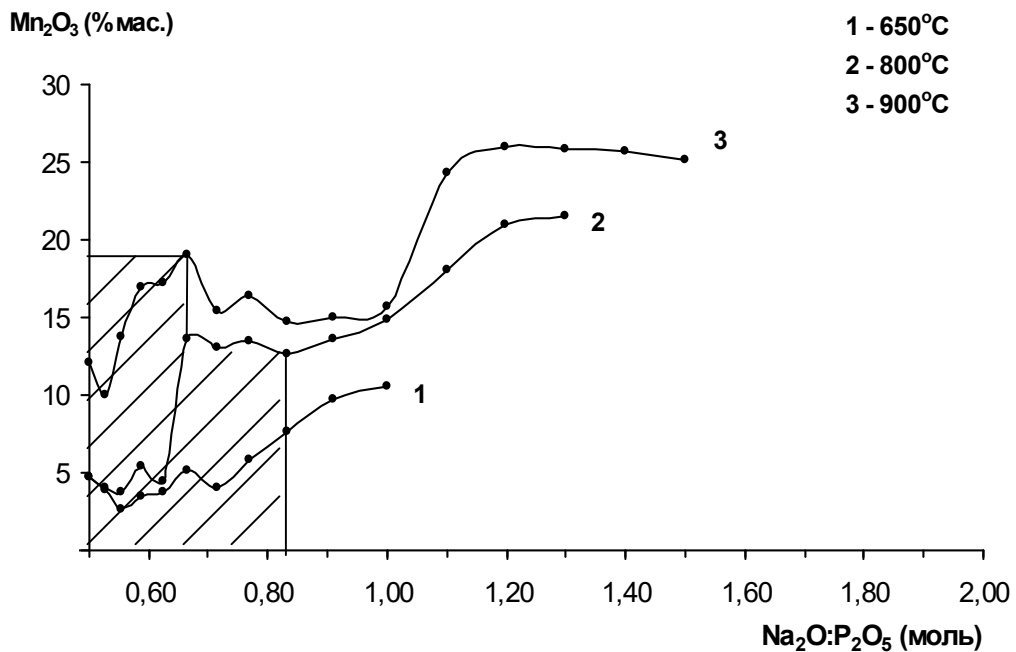


Рис. 3.3. Ізотерми розчинності  $Mn_2O_3$  в системі  $Na_2O-P_2O_5-Mn_2O_3$ .

Характер взаємодії оксиду мангану (III) з розплавами системи  $Na_2O-P_2O_5$  досить складний – про це свідчить наявність декількох чітко виражених максимумів на ізотермах (2) та (3). При мольному співвідношенні  $Na_2O:P_2O_5$  0,66 розчинність оксиду мангану зі збільшенням температури зростає стрибкоподібно від 5,2% мас. ( $650^\circ C$ ) до 13,8% мас. ( $800^\circ C$ ). З нашої точки зору, це пов'язано зі зменшенням в'язкості розплаву системи  $Na_2O-P_2O_5-Mn_2O_3$ . Для розплавів з мольними співвідношеннями  $Na_2O:P_2O_5 < 0,66$  слід відмітити підвищену в'язкість, внаслідок чого вміст  $Mn_2O_3$  у рівноважних рідких фазах значно зменшується, в порівнянні з іншими розплавами системи.

У розплавах з мольними співвідношеннями  $Na_2O:P_2O_5$  від 1,1 до 1,5 розчинність оксиду мангану значно збільшується, у зв'язку зі зменшенням в'язкості розплавів системи, і досягає значень близьких до максимального.

За даними хімічного аналізу виділених кристалічних фаз у системі утворюються сполуки, склад яких наведений у табл. 3.2.

Таблиця 3.2.

Дані хімічного аналізу синтезованих сполук (% мас.)

Формула сполуки	Na <sub>2</sub> O		MnO		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
	розр.	одерж.	розр.	одерж.	розр.	одерж.
NaMn(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	9,84	9,91	22,54	22,57	67,62	67,52
NaMn <sub>6</sub> (P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	3,21	3,15	44,67	44,70	52,12	52,15
Mn <sub>4</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>3</sub>	-	-	42,58*	42,19*	57,42	57,81
Mn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-	-	50,0	50,01	50,0	50,18
NaMn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	5,61	5,97	42,93*	42,86*	51,46	51,17
Na <sub>2</sub> MnP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	22,54	22,30	25,81	25,98	51,64	51,72

\*Вміст Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Згідно даних ІЧ-спектроскопії, рентгенофазового та хімічного аналізу, в розплавах системи з вихідними співвідношеннями Na<sub>2</sub>O:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub><1 утворюються такі сполуки: новий подвійний триметафосфат NaMn(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> кристалізується в досить широкому інтервалі мольних співвідношень Na<sub>2</sub>O:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, від 0,5 до 0,83 (див. рис. 3.3, заштрихована частина); вперше виділено подвійний фосфат NaMn<sub>6</sub>(P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>, який утворюється при мольному співвідношенні Na<sub>2</sub>O:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,66 у вигляді голчастих кристалів світло-коричневого кольору. В розплавах Na<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у досить вузьких межах мольних співвідношень Na<sub>2</sub>O:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 0,71-0,76 в тверду фазу кристалізується новий олігофосфат мангану (III) – Mn<sub>4</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub>; в інтервалі Na<sub>2</sub>O:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> від 0,66 до 0,71 утворюються голчасті монокристали фосфату мангану Mn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, який кристалізується в моноклинній сингонії, пр. гр. C2/m; a=6,632, b=8,576, c=4,543 Å; β=102,73° і відповідає даним роботи [197]. Подвійний фосфат NaMn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) вперше виділено в діапазоні мольних співвідношень Na<sub>2</sub>O:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,76-0,91 [1].

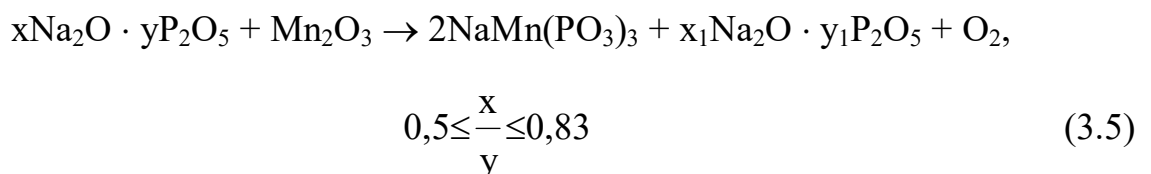
В частині системи з  $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5 > 1$  утворюються темно-червоні голчасті кристали подвійного фосфату  $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$  (в інтервалі мольних співвідношень  $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  від 0,91 до 1,2). Кристалічні фази, які утворюються при співвідношеннях  $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5 \geq 1,2$  досить нестійкі і руйнуються (гідролізують) при виділенні з розплавів у слабокислому і навіть нейтральному середовищі. Можна припустити утворення в цьому діапазоні системи нестійких сполук мангану у вищих ступенях окиснення [1].

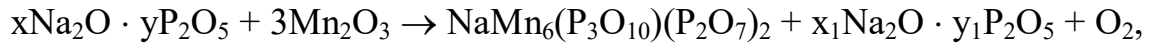
Складна взаємодія проходить в розплавах з вихідними мольними співвідношеннями  $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5 < 1,0$ . У досліджуваній системі, в залежності від температури і концентрації  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , при деяких співвідношеннях  $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  спостерігається утворення декількох сполук. Так, при збільшенні концентрації  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  і температури у розплаві з вихідним мольним співвідношенням  $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  рівним 0,66 можна синтезувати ряд фосфатів:



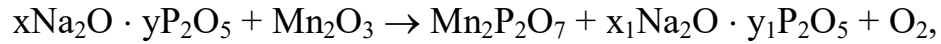
При вмісті  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  6,0-20,0% мас. в інтервалі 920-750° С кристалізується подвійний фосфат  $\text{NaMn}(\text{PO}_3)_3$  у вигляді блідо-рожевих ромбічних кристалів. Сполуку було ідентифіковано за даними рентгенофазового аналізу та ІЧ-спектроскопії, які відповідають роботі [25].

В результаті збільшення концентрації оксиду мангану до 21,0-23,0% мас. в інтервалі 920-750° С у тверду фазу кристалізується складний подвійний дифосфат  $\text{NaMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ , який у своєму складі містить два різних фосфатних аніони. При вмісті  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  23,0-25,0% по масі з розплаву в інтервалі 920-800° С можна виділити монокристали дифосфату мангану  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Утворення зазначених сполук в досліджуваній системі можна інтерпретувати такими схемами:



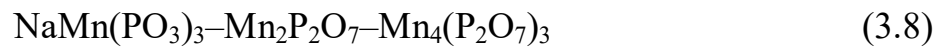


$$\frac{x}{y} = 0,66 \quad (3.6)$$

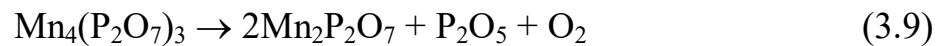


$$0,66 \leq \frac{x}{y} \leq 0,71. \quad (3.7)$$

Дещо схожі процеси відбуваються в розплавах з вихідним співвідношенням  $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  рівним 0,71. При підвищенні температури розплаву розчинність  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  збільшується, що відображається на складі сполук які кристалізуються:



Слід відмітити, що олігофосфат мангану (III) кристалізується при температурі  $910\text{--}680^\circ\text{C}$  (вміст  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  20,0-22,0% мас.), у порівнянні з дифосфатом  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  –  $920\text{--}800^\circ\text{C}$  (вміст  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  17,0-19,0% мас.) [1]. Перехід від  $\text{Mn}^{3+}$  до  $\text{Mn}^{2+}$  при пониженні температури кристалізації розплаву можна зобразити схемою:



Запропонована схема реакції (3.9) підтверджується даними ДТА аналізу одержаних зразків (рис. 3.5). В розплавах в межах співвідношень  $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  від 0,76 до 0,91 та концентрації  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  15,0-19,0% мас. в інтервалі температур  $910\text{--}680^\circ\text{C}$  утворюється кристалічна сполука  $\text{NaMn}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ , яка містить у своєму складі різні фосфатні аніони. Кристали подвійного фосфату  $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$  можна одержати кристалізацією розплавів з мольними

співвідношеннями  $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  в межах 0,91-1,2, які містять 14,0-26,0% мас.  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

Сполука  $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$  кристалізується в триклинній сингонії, пр. гр.  $\text{P}\bar{1}$ ,  $a=6,549(0)$ ,  $b=9,537(2)$ ,  $c=11,071(2)$  Å;  $\alpha=64,62^\circ$ ,  $\beta=79,79^\circ$ ,  $\gamma=73,13^\circ$ . Параметри кристалічної решітки подвійного дифосфату відрізняються від структурних характеристик сполуки  $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ , описаних у роботі [37]. Рентгенометричні дані для деяких одержаних сполук наведені у табл. 3.3.

Таблиця 3.3.

Дані рентгенофазового аналізу синтезованих подвійних фосфатів

$\text{Mn}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$		$\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$		$\text{NaMn}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$	
I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å
9	5,261	5	5,155	19	5,340
7	5,039	17	4,982	10	4,982
10	4,719	80	4,171	11	3,838
8	4,575	65	3,951	16	3,375
7	4,290	17	3,689	13	3,278
9	3,547	19	3,633	62	3,068
10	3,401	14	3,388	10	3,017
11	3,290	15	3,263	25	2,813
40	3,089	90	2,813	11	2,614
100	3,048	50	2,674	9	2,151
12	2,912	15	2,636		
22	2,813	100	2,494		
8	2,117	20	2,103		
7	2,053	17	2,003		

Аналізуючи ІЧ-спектри одержаних сполук (табл. 3.4) можна відмітити, що для фосфатів  $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Mn}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$  характерні смуги поглинання  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  іону в області  $700\text{-}800\text{ см}^{-1}$  та  $1000\text{-}1180\text{ см}^{-1}$ . ІЧ-спектр подвійного триметафосфату  $\text{NaMn}(\text{PO}_3)_3$  являє собою спектр типового поліфосфату. За кількістю присутніх характеристичних смуг поглинання в області  $700\text{-}800\text{ см}^{-1}$  можна визначити кількість нееквівалентних кутів у поліфосфатному ланцюжку [1].

ІЧ-спектри одержаних сполук (см<sup>-1</sup>)

Віднесення частот	Формула сполуки			
	NaMn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Mn <sub>4</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>3</sub>	NaMn <sub>6</sub> P <sub>7</sub> O <sub>24</sub>	NaMn(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
τ (PO <sub>3</sub> ) колив. гратки	490 пл.	435 сл.	420 пл. 430 сл. 490 пл.	455 ср. 470 ср. 480 ср. 490 ср.
δ <sub>s</sub> P–O δ <sub>as</sub> + ν MO	515 с.	530 пл. 550 с. 570 пл. 585 с.	520 пл. 535 сл. 555 пл. 570 сл. 605 сл.	540 пл. 550 сл. 560 ср. 585 ср.
ν <sub>s</sub> P–O–P	740 сл.	700 сл. 740 сл. 750 сл. 790 сл.	700 с. 715 сл.	700 сл. 720 ср. 730 сл. 745 ср. 770 ср. 800 с.
ν <sub>as</sub> P–O–P				930 с. 973 ср.
ν <sub>s</sub> PO <sub>4</sub> ν <sub>as</sub> PO <sub>4</sub>	910 пл. 940 с. 980 пл.	980 с.	950 с. 985 пл. 995 сл.	
ν <sub>s</sub> PO <sub>2</sub>	1050 пл. 1100 пл. 1110 о.с.	1020 пл. 1050 сл. 1100 с.	1060 сл. 1100 сл. 1110 пл.	1045 с. 1095 с.
ν <sub>as</sub> PO <sub>2</sub>	1140 пл. 1180 пл. 1210 пл.	1140 пл. 1180 сл. 1210 сл. 1290 пл.	1130 пл. 1140 пл. 1180 сл. 1195 пл. 1230 сл.	1138 с. 1166 с. 1260 о.с.

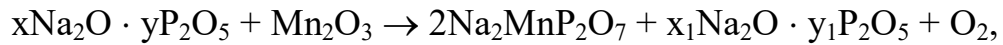
Процеси хімічної взаємодії в розплавах системи Na<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з мольними співвідношеннями Na<sub>2</sub>O:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,71-1,2 можна зобразити схемами:



$$\frac{x}{y} = 0,71 \quad (3.10)$$



$$0,76 \leq \frac{x}{y} \leq 0,91 \quad (3.11)$$



$$0,91 \leq \frac{x}{y} \leq 1,2 \quad (3.12)$$

Наявність мангану в різних ступенях окиснення в складі синтезованих подвійних фосфатів встановлено методом електронної спектроскопії.

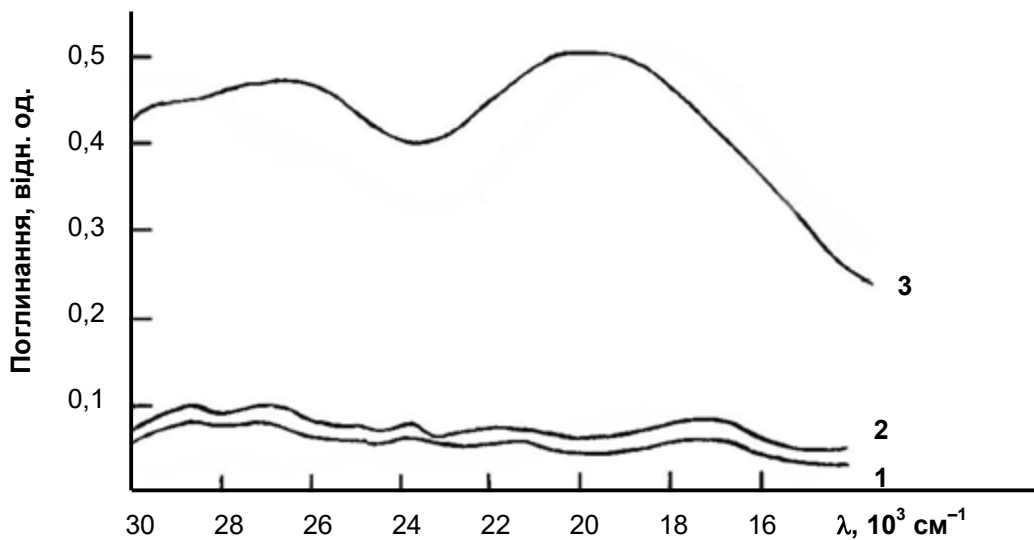


Рис. 3.4. Електронні спектри дифузного відбиття: 1 –  $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ ;  
2 –  $\text{NaMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ; 3 –  $\text{Mn}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ .

Як видно з рис. 3.4, низькоінтенсивні смуги поглинання, характерні для сполук  $\text{Mn}^{2+}$  в області  $23000\text{-}30000\text{ см}^{-1}$  відповідають переходам  ${}^4\text{A}_{1g}(\text{G})$ ,  ${}^4\text{E}_g(\text{G}) \rightarrow {}^4\text{A}_{1g}(\text{G})$ . Переходам  ${}^4\text{T}_{1g}(\text{G})$ ,  ${}^4\text{T}_{2g}(\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_{1g}$  відповідають смуги поглинання в інтервалі  $17000\text{-}20000\text{ см}^{-1}$ , а переходам на компоненти  ${}^4\text{P}$  і  ${}^4\text{D}$  – смуги поглинання в діапазоні  $27000\text{-}30000\text{ см}^{-1}$ . Для олігофосфату  $\text{Mn}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$  характерні переходи між розчепленими компонентами  ${}^5\text{E}_g \rightarrow {}^5\text{T}_{2g}$  (смуги поглинання в області  $16000\text{-}20000\text{ см}^{-1}$ ). Переходи при більш високих енергіях



в електронних спектрах дифузного відбиття в інтервалі 28000-30000  $\text{cm}^{-1}$  відповідають смугам переносу заряду [1, 198].

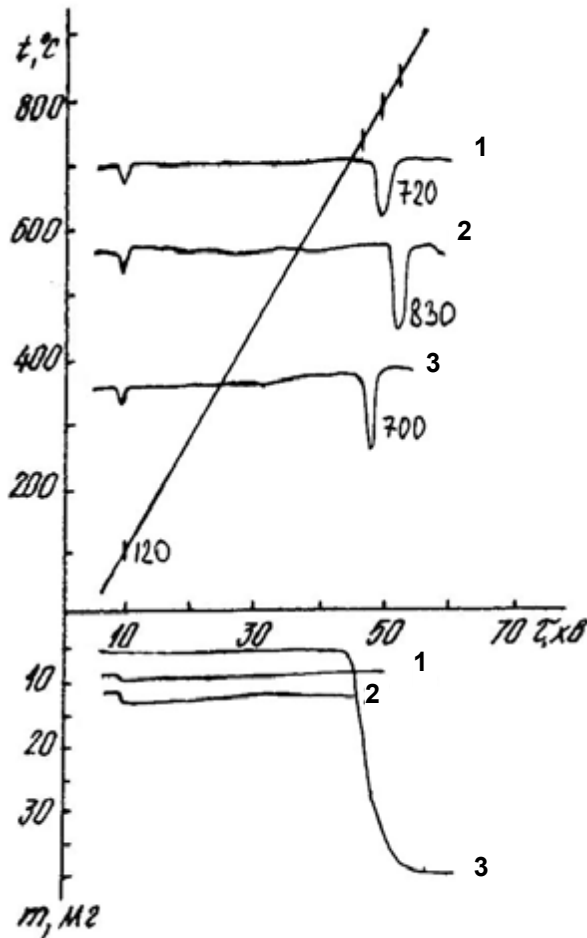


Рис. 3.5. Дериватограми сполук:

1 –  $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ ; 2 –  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ;

3 –  $\text{Mn}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$

Як видно з рис. 3.5, для наведених фосфатів криві ДТА мають ендоефекти при температурі близькій  $120^\circ\text{C}$ , які відповідають втраті адсорбованої води. Ендоефекти при вищих температурах відповідають температурі плавлення фосфатів  $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$  та  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  –  $720^\circ$  та  $830^\circ\text{C}$  відповідно. Встановлено, що фосфати  $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$  та  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  плавляться без розкладу. Сполука  $\text{Mn}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$  плавиться з розкладом при температурі  $700^\circ\text{C}$ . Втрата маси (теоретична 23,45% та практична 23,20%), яка відбувається в інтервалі  $700\text{-}820^\circ\text{C}$ , відповідає схемі реакції (3.9).

### 3.3. Взаємодія в розплавленій системі $\text{K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-Mn}_2\text{O}_3$

Взаємодію та розчинність оксиду мангану (III) в системі  $\text{K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-Mn}_2\text{O}_3$  вивчали методом ізотермічного насичення з подальшим охолодженням розплавів в діапазоні температур  $800\text{-}980^\circ\text{C}$ . Вихідні мольні співвідношення  $\text{K}_2\text{O:P}_2\text{O}_5$  змінювали від 0,5 до 1,8; концентрацію  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  змінювали в межах 7,0-35,0% мас. При температурах  $900$  та  $950^\circ\text{C}$

досліджено фазові рівноваги та визначено вміст оксиду мангану (III) в рівноважних рідких фазах системи  $K_2O-P_2O_5-Mn_2O_3$ .

Як і в попередніх системах, ізотерми розчинності  $Mn_2O_3$  при різних температурах (рис. 3.6) характеризуються рядом екстремумів, що вказує на складність взаємодії у розплавах системи та утворення декількох сполук, які відрізняються своєю розчинністю.

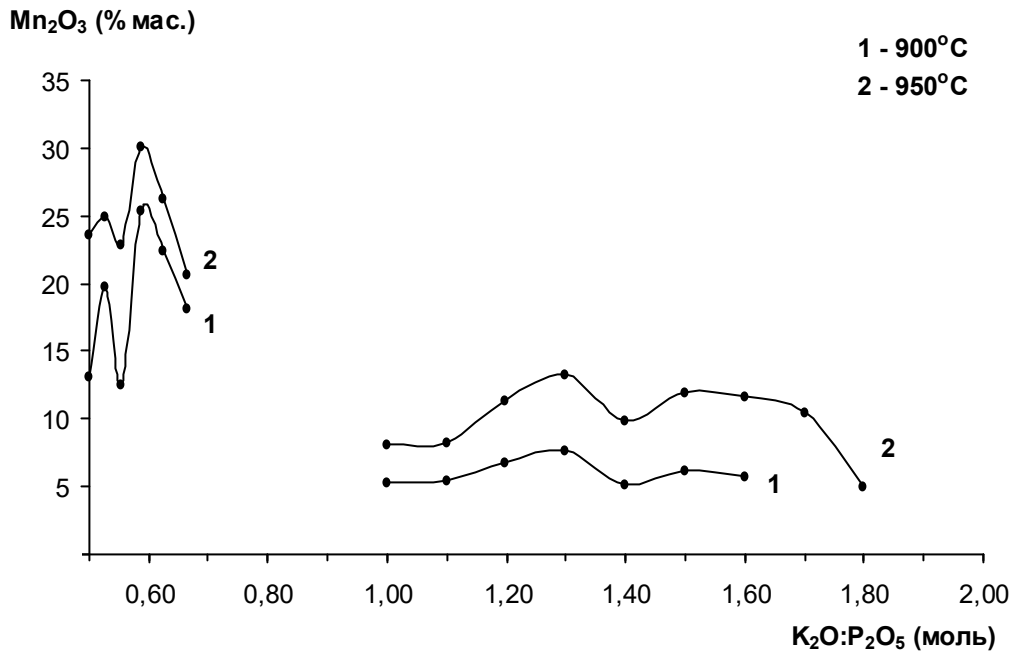


Рис.3.6. Ізотерми розчинності  $Mn_2O_3$  в системі  $K_2O-P_2O_5-Mn_2O_3$ .

Система  $K_2O-P_2O_5-Mn_2O_3$  відрізняється від двох попередніх – завдяки підвищеній розчинності оксиду мангану (III) виділена досить широка область склоутворення (інтервал мольних співвідношень  $K_2O:P_2O_5$  від 0,66 до 1,0), в якій не утворюються кристалічні фази. Ця особливість характерна для системи  $K_2O-P_2O_5-CoO$  [48] і вказує на подібність поведінки оксидів у зазначених вище розплавах. При мольному співвідношенні  $K_2O:P_2O_5$  рівному 0,58 вміст оксиду мангану в розплаві системи максимальний – 30,17% мас. (див. рис. 3.6).

Розчинність  $Mn_2O_3$  зменшується від ультра- до дифосфатної частини системи, на відміну від попередніх систем, що може свідчити про інший хімізм процесів, що відбуваються в розплавах.

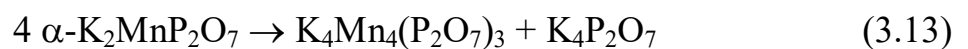
В кристалічних фазах, які утворюються при охолодженні гомогенних розплавів системи  $K_2O-P_2O_5-Mn_2O_3$ , ідентифікуються прості та складні фосфати калію та мангану, склад яких наведено у табл. 3.5.

Таблиця 3.5.

Дані хімічного аналізу синтезованих сполук (% мас.)

Формула сполуки	$K_2O$		$MnO$		$P_2O_5$	
	розр.	одерж.	розр.	одерж.	розр.	одерж.
$\alpha-Mn_2P_2O_7$	-	-	50,0	49,92	50,0	50,05
$KMn_6(P_3O_{10})(P_2O_7)_2$	4,84	4,80	43,91	43,96	51,25	51,24
$K_4Mn_4(P_2O_7)_3$	20,93	20,78	31,64	31,37	47,43	46,41
$\alpha-K_2MnP_2O_7$	30,61	30,45	23,13	23,19	46,26	46,36
$K_2MnP_2O_7$	30,61	30,42	23,13	23,23	46,26	46,35

В досліджуваній системі виділено слідувачі сполуки: голчасті монокристали дифосфату  $\alpha-Mn_2P_2O_7$  утворюються в інтервалі мольних співвідношень  $K_2O:P_2O_5$  від 0,5 до 0,56; при співвідношеннях  $K_2O:P_2O_5$  в межах 0,56-0,66 в тверду фазу кристалізується новий складний фосфат  $KMn_6(P_3O_{10})(P_2O_7)_2$ , світло-рожеві монокристали якого мають голчастий габітус. В частині системи з мольними співвідношеннями  $K_2O:P_2O_5 \geq 1$  одержано слідувачі фосфатні сполуки: виділено подвійний фосфат калію та мангану  $K_4Mn_4(P_2O_7)_3$ , який утворюється в інтервалі  $K_2O:P_2O_5$  1,0-1,4; подвійні дифосфати  $\alpha-K_2MnP_2O_7$  та  $K_2MnP_2O_7$  кристалізуються при мольних співвідношеннях  $K_2O:P_2O_5$  1,4-1,7 та 1,7-1,8 відповідно. При зменшенні відношень  $K_2O:P_2O_5$  сполука  $\alpha-K_2MnP_2O_7$  переходить в складний подвійний фосфат  $K_4Mn_4(P_2O_7)_3$ , що можна інтерпретувати схемою:



Синтезовані фосфатні сполуки були досліджені методом ІЧ-спектроскопії (табл. 3.6).

Таблиця 3.6

ІЧ-спектри фосфатних сполук (см<sup>-1</sup>)

Віднесення частот	Формула сполуки		
	$\alpha\text{-Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{KMn}_6\text{P}_7\text{O}_{24}$	$\alpha\text{-K}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$
$\tau$ (PO <sub>3</sub> ) колив. гратки	505 о.с.	420 пл. 430 сл. 490 пл.	460 сл. 500 пл.
$\delta_s$ P–O $\delta_{as}$ + $\nu$ MO	545 сл.	520 пл. 535 сл. 555 пл. 570 сл. 605 сл.	530 пл. 540 с. 580 с. 620 сл.
$\nu_s$ P–O–P	780 о.с.	700 с. 715 сл.	720 сл.
$\nu_{as}$ P–O–P			
$\nu_s$ PO <sub>4</sub> $\nu_{as}$ PO <sub>4</sub>		950 с. 985 пл. 995 сл.	910 с.
$\nu_s$ PO <sub>2</sub>	1050 о.с. 1110 с.	1060 сл. 1100 сл. 1110 пл.	1010 пл. 1050 сл. 1120 сл.
$\nu_{as}$ PO <sub>2</sub>	1280 с.	1130 пл. 1140 пл. 1180 сл. 1195 пл. 1230 сл.	1150 с. 1190 пл.

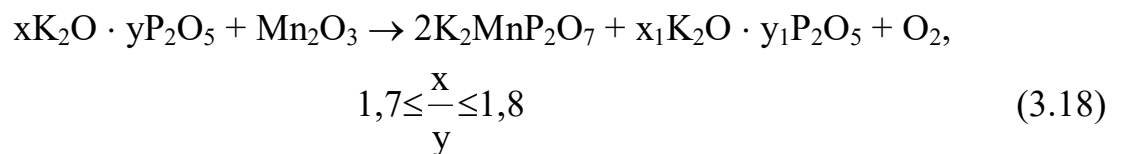
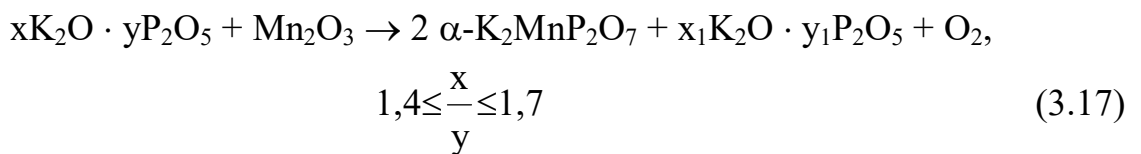
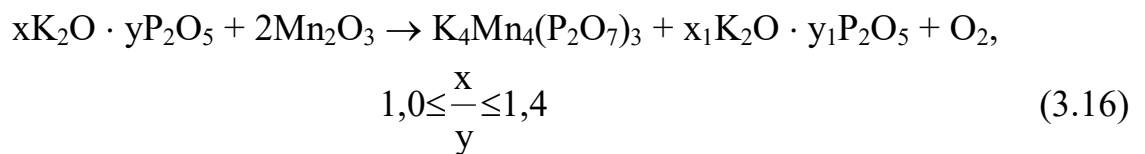
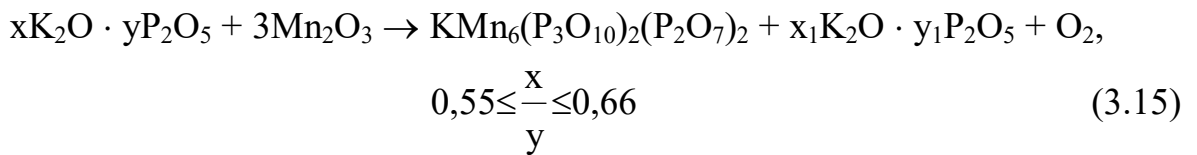
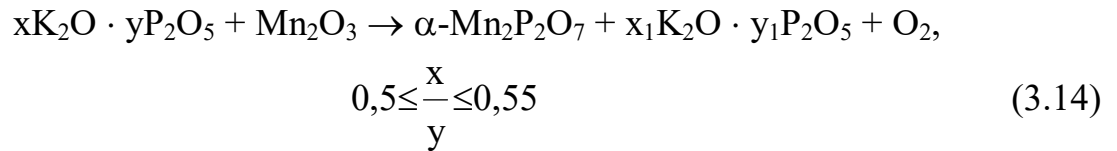
Одержані фосфати були досліджені методом рентгенофазового аналізу (табл. 3.7).

При проведенні дериватографічних досліджень встановлено, що подвійний фосфат  $\text{K}_4\text{Mn}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$  плавиться без розкладу при температурі 730° С. Складний подвійний фосфат  $\text{KMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  термічно стійкий – сполука не плавиться при 1000° С.

## Рентгенографічні характеристики одержаних фосфатів

$\alpha\text{-K}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$		$\alpha\text{-Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$		$\text{K}_4\text{Mn}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	
I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å
19	6,108	12	6,862	34	5,372
32	4,250	78	5,753	39	4,874
12	3,314	90	3,754	28	4,821
67	3,048	10	3,326	29	3,547
98	2,902	100	3,148	43	3,439
100	2,779	66	2,893	100	3,231
10	2,682	95	2,771	91	3,027
11	2,315	12	2,494	73	2,992
20	2,206	44	2,185	80	2,822
75	2,117	26	2,141	12	2,667
11	2,042	67	1,933	14	2,535
16	2,006	15	1,891	12	2,206

Процеси хімічної взаємодії, які призводять до утворення ряду фосфатних сполук у досліджуваній системі можна інтерпретувати схемами реакцій:



### 3.4. Короткі висновки

1. Вперше визначено розчинність оксиду мангану (III) у розплавлених системах  $M_2O-P_2O_5-Mn_2O_3$  (де  $M - Li, Na, K$ ) в широкому інтервалі температур та мольних співвідношень  $M_2O:P_2O_5$  від 0,5 до 2,0.

2. Встановлено, що розчинність  $Mn_2O_3$  зростає в ряді досліджених систем від літійфосфатної (20,80% мас.) до калійфосфатної (30,17% мас.).

3. Встановлено область склоутворення в розплавах системи  $K_2O-P_2O_5-Mn_2O_3$  (діапазон мольних співвідношень  $K_2O:P_2O_5$  від 0,66 до 1,0), в якій не утворюються кристалічні фази.

4. При використанні фізико-хімічних методів встановлено діапазони кристалізації фосфатних сполук в розплавах систем  $M_2O-P_2O_5-Mn_2O_3$  та підібрано оптимальні умови для їх одержання. Вперше синтезовано фосфатні сполуки:  $Li_2Mn(PO_3)_4$ ,  $NaMn_6(P_3O_{10})(P_2O_7)_2$ ,  $Mn_4(P_2O_7)_3$ ,  $NaMn_3(PO_4)_2(P_2O_7)$ ,  $KMn_6(P_3O_{10})(P_2O_7)_2$  та  $K_4Mn_4(P_2O_7)_3$ .

5. Показано, що на склад синтезованих фосфатів впливають наступні фактори: вихідні мольні співвідношення  $M_2O:P_2O_5$ , концентрація оксиду мангану (III) в розплавах системи та температура.

## РОЗДІЛ 4

### Дослідження впливу фторидів лужних металів на взаємодію в розплавах систем $M_2^I O-P_2O_5-Mn_2O_3-MF$ та $M_2^I O-P_2O_5-M^{II}O-MF$ (де $M^I - Li, Na, K$ ; $M^{II} - Ni, Co$ )

#### 4.1. Взаємодія в розплавленій системі $M_2O-P_2O_5-Mn_2O_3-MF$ (де $M - Li, Na, K$ )

Для встановлення впливу фторидів лужних металів на розчинність та взаємодію оксидів 3d-металів ( $Mn_2O_3$ ,  $CoO$  та  $NiO$ ) в розплавлених системах  $M_2O-P_2O_5-Me_xO_y-MF$  нами були проведені попередні дериватографічні дослідження.

В розплавах  $Na_2O-P_2O_5-NaF$  (10% мас.) зі змінними мольними співвідношеннями  $Na_2O:P_2O_5$  від 0,5 до 2,0 концентрація фториду натрію, в перерахунку, в залежності від відношення  $Na_2O:P_2O_5$  змінюється таким чином –  $Na_2O:2P_2O_5$  (44,40% моль),  $Na_2O:P_2O_5$  (35,04% моль) та  $2Na_2O:P_2O_5$  (41,29% моль). Для дериватографічних досліджень як "модельна" система вибрана  $MPO_3(75\% \text{ моль}):MF(25\% \text{ моль})$ . На рис. 4.1, як приклад, наведено ряд дериватограм, які моделюють хімічні процеси, що відбуваються в досліджуваних системах. На кривих ДТА присутні ендоефекти при температурі 110-120° С, які пов'язані з втратою адсорбованої води у вихідних сумішах. На кривій (1) чітко виражений ендоефект при 660° С відповідає температурі плавлення  $NaPO_3:NaF$  (75:25% моль). При введенні оксиду мангану (III) в досліджувану систему при температурах 660-670° С відбувається плавлення з подальшою взаємодією в системі – подвійний ендоефект (див. рис. 4.1, крива (2)). Збільшення концентрації оксиду мангану (III) призводить до підвищення температури плавлення системи (крива (3)). Аналізуючи криві TG, треба відмітити, що в досліджуваних сумішах зі збільшенням концентрації оксиду мангану (криві (2) та (3)) відбувається

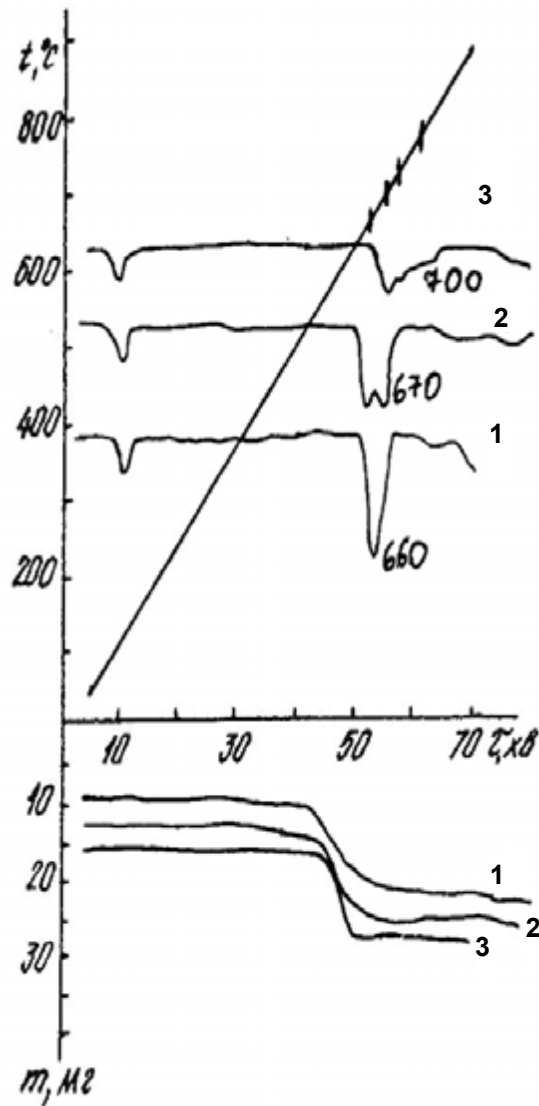


Рис. 4.1. Дериватограми сумішей:

- 1 –  $\text{NaPO}_3:\text{NaF}$  (75:25% моль)
- 2 –  $\text{NaPO}_3:\text{NaF}$  (75:25% моль) +  
+  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (15% мас.)
- 3 –  $\text{NaPO}_3:\text{NaF}$  (75:25% моль) +  
+  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (20% мас.)

зменшення втрати маси в інтервалі  $660\text{-}950^\circ\text{C}$ . Розрахована втрата маси досліджуваних сумішей (вихідні наважки 0,15 г) (криві (1), (2) та (3)) лежить у межах 3,0-3,5% (мас.), тому можна стверджувати, що процеси термогідролізу, які відбуваються в наведених сумішах, не призводять до значного зменшення концентрації фторидів лужних металів. Навіть при нагріванні до  $950^\circ\text{C}$  в досліджуваних сумішах (2) та (3) залишається більше 70% мас. введених фторидів.

Аналогічні дослідження проведено і для систем  $\text{MPO}_3:\text{MF}$  (75:25% моль), які містили оксиди кобальту та нікелю (II). Аналізуючи одержані результати, можна стверджувати, що при високих температурах відбувається термогідроліз, але зменшенням концентрації фторидів лужних металів можна знехтувати.

#### 4.1.1. Взаємодія в розплавленій системі $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{LiF}$

Взаємодію та розчинність оксиду мангану (III) в розплавах  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{LiF}$  вивчали в інтервалі температур  $700\text{-}850^\circ\text{C}$ . Вихідні мольні співвідношення  $\text{Li}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  в розплавах змінювали від 0,5 до 1,7. Вплив фториду літію на розчинність  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  у системі  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{LiF}$



досліджували для двох розрізів системи – при концентрації LiF 10% та 20% (мас.).

Вихідні суміші системи  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Mn}_2\text{O}_3$  із мольними співвідношеннями  $\text{Li}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5 \leq 1,0$  готували, виходячи з реагентів  $\text{LiPO}_3$  та  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , для приготування розплавів з  $\text{Li}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5 \geq 1,0$  використовували безводні фосфати  $\text{LiPO}_3$  та  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Вихідні реагенти ретельно перетирали в агатовій ступці, поміщали в платинові тиглі та прожарювали на полум'ї газового пальника до повного видалення аміаку та води. Потім тиглі поміщали в піч шахтного типу і витримували 30-50 хв. при температурі 750-800° С. Розплави гомогенізували шляхом підвищення температури та перемішували кілька разів. При температурі 800° С вносили розраховані кількості фториду літію і гомогенізували розплави протягом години.

Розплави системи  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{LiF}$  насичували оксидом мангану до встановлення рівноваги між рідкою та кристалічною фазами. Рівноважні фази витримували при температурах 750 та 800° С. Встановлення фазової рівноваги в розплавах спостерігали візуально-політермічним способом – поява кристалів на дні тигля чи по всьому його об'ємі.

Рівноважні рідкі фази зливали на мідний лист, а решту залишали кристалізуватися з твердими фазами. Вміст  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  в злитих рідких фазах визначали прямим титруванням, як і в попередніх системах. Кристалічні фази відмивали від розплавів розведеними розчинами мінеральних кислот або водою, піддавали кількісному хімічному аналізу та досліджували фізико-хімічними методами.

На рис. 4.2 наведено ізотерми розчинності оксиду мангану (III) в розплавах системи  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{LiF}$  при 750 та 800° С.

При збільшенні концентрації фториду літію та температури (від 750° С до 800° С) розчинність  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  в розплавах системи збільшується на 0,9-2,5% мас. На кривих вмісту оксиду мангану (див. рис. 4.2) спостерігаються два чітко виражених максимуми, які зміщені в область менших мольних

співвідношень  $\text{Li}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  (ультрафосфатна частина системи), в порівнянні з ізотермами розчинності  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  у системі  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Максимальне значення розчинності  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  в розплавах системи  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{LiF}$  (20% мас.) при температурі  $800^\circ\text{C}$  становить 21,74% мас.

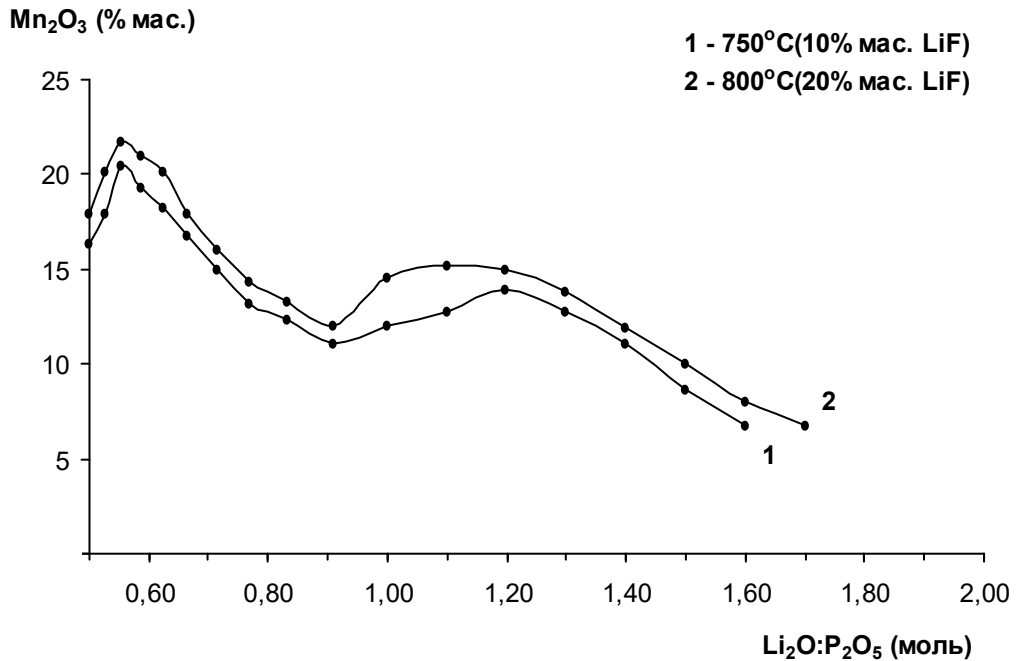


Рис. 4.2. Криві розчинності  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  в розплавах системи  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{LiF}$ .

Згідно даних кількісного хімічного аналізу в розплавах системи утворюються фосфатні сполуки (табл. 4.1).

Таблиця 4.1

Дані кількісного хімічного аналізу синтезованих сполук (% мас.)

Формула сполуки	$\text{Li}_2\text{O}$		$\text{MnO}$		$\text{P}_2\text{O}_5$	
	розр.	одерж.	розр.	одерж.	розр.	одерж.
$\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$	12,34	12,16	29,21	29,38	58,45	58,46
$\beta\text{-Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	-	-	50,0	49,89	50,0	50,14

При концентрації  $\text{LiF}$  (10% мас.) в інтервалі  $830-700^\circ\text{C}$  в тверду фазу кристалізуються два дифосфати мангану –  $\beta\text{-Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  в діапазоні мольних співвідношень  $\text{Li}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  від 0,5 до 1,0 та  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ( $\text{Li}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  від 1,0 до 1,7).

Дещо складніша хімічна взаємодія відбувається у розплавах системи при вмісті LiF (20% мас.) – положення максимумів на кривих розчинності майже не змінюються, але зміщуються діапазони мольних співвідношень  $\text{Li}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  при яких ідентифікуються фосфатні сполуки. Так, у розплавах з вихідними мольними співвідношеннями  $\text{Li}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  від 0,5 до 0,62 кристалізується новий подвійний дифосфат  $\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$  у вигляді темно-коричневих кристалів голчастого габітусу. Сполуку можна одержати при кристалізації розплавів, насичених  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (17,0-23,0% мас.) в інтервалі температур 830-700° С. В досліджуваній системі, яка містить LiF 20% (мас.), ідентифікуються дифосфати мангану  $\beta\text{-MnP}_2\text{O}_7$  та  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  в інтервалах мольних співвідношень  $\text{Li}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  0,62-1,0 та 1,0-1,7 відповідно.

Наявність аніонів  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  у складі подвійного дифосфату  $\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$  встановлена методом ІЧ-спектроскопії – смуги поглинання в діапазонах 700-800  $\text{cm}^{-1}$  та 1000-1200  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 4.3).

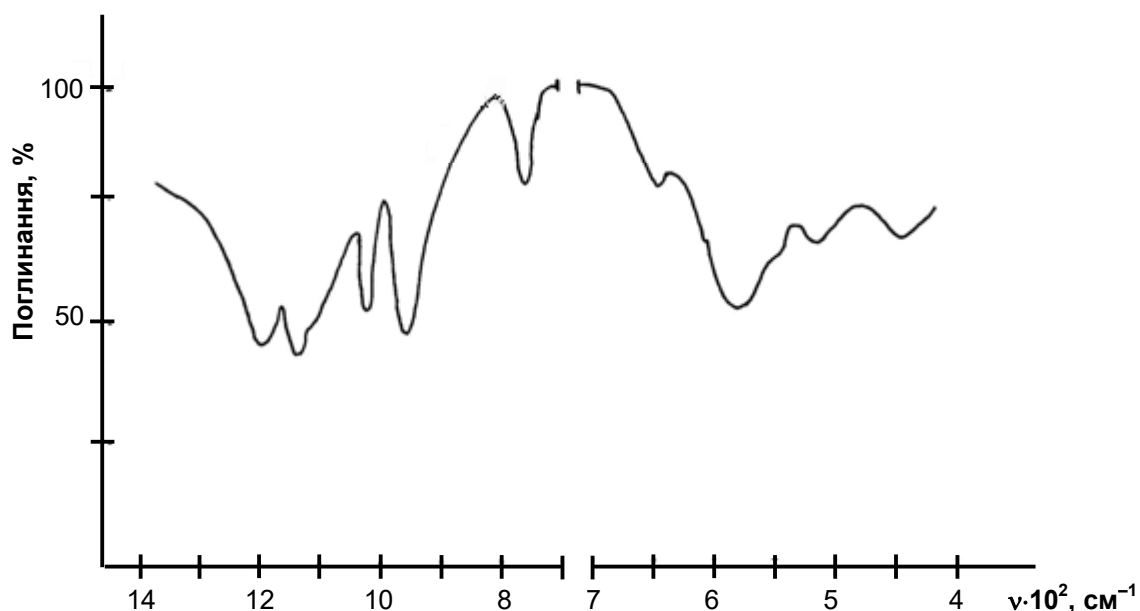


Рис. 4.3. ІЧ-спектр  $\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ .

Кристалічну будову та склад сполуки  $\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$  встановлено методом рентгеноструктурного аналізу. Подвійний дифосфат кристалізується в моноклінній сингонії, пр. гр.  $\text{P}2_1/\text{a}$ ; параметри кристалічної решітки:

$a=9,882(8)$ ,  $b=9,800(1)$ ,  $c=11,147(1)\text{\AA}$ ;  $\beta=102,14^\circ$ . Методом ДТА встановлено що сполука  $\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$  плавиться без розкладу при температурі  $985^\circ\text{C}$ .

#### 4.1.2. Взаємодія в розплавленій системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{NaF}$

Розчинність та взаємодію  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  у розплавах системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{NaF}$  вивчали в діапазоні  $800-980^\circ\text{C}$ . Мольні співвідношення  $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  в розплавах змінювали в інтервалі від 0,5 до 1,5. Вплив фториду натрію на розчинність оксиду мангану (III) у системі  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{NaF}$  вивчали при концентрації KF 10% та 20% мас. Рівноважного стану між рідкою та кристалічною фазами розплавів досягали так, як у попередніх випадках.

Ізотерми розчинності  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  у розплавах системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{NaF}$  наведені на рис. 4.4.

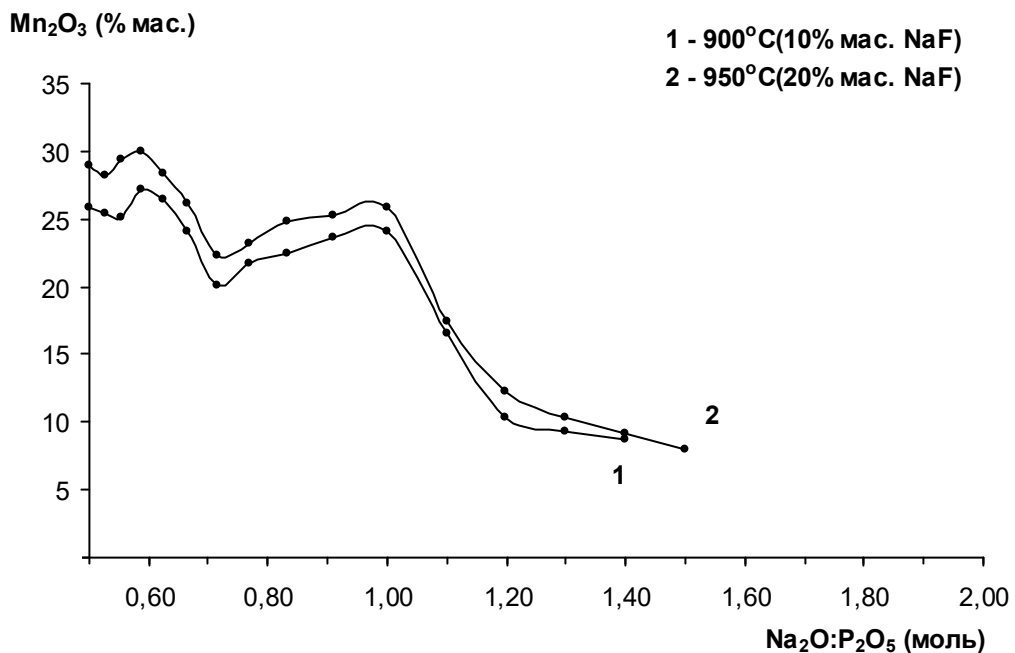


Рис. 4.4. Криві вмісту  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  в розплавах системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{NaF}$

Як видно з рис. 4.4, збільшення концентрації фториду натрію до 20% (мас.) не призводить до значного підвищення розчинності оксиду мангану –

максимальне збільшення вмісту  $Mn_2O_3$  (в порівнянні з безфторидною системою) лежить в межах 5,0% (мас.).

Ізотерми (1) і (2), на відміну від кривих розчинності у системі  $Na_2O-P_2O_5-Mn_2O_3$ , мають два максимуми. При цьому розчинність оксиду 3d-металу дещо збільшується завдяки присутності фторид-іону в розплавах – вміст  $Mn_2O_3$  при мольному співвідношенні  $Na_2O:P_2O_5$  рівному 0,58 становить 30,04% (мас.). Максимальне значення розчинності  $Mn_2O_3$  досягається в ультрафосфатній області системи, на відміну від чистої системи  $Na_2O-P_2O_5-Mn_2O_3$ , у якій найбільший вміст оксиду мангану (III) лежить в дифосфатній частині системи і становить 26,0% мас.

Використовуючи фізико-хімічні методи дослідження сполук, встановлено області утворення подвійних фосфатів та їх хімічний склад (табл. 4.2).

Таблиця 4.2.

Дані кількісного хімічного аналізу подвійних фосфатів (% мас.)

Формула сполуки	$Na_2O$		$MnO$		$P_2O_5$	
	розр.	одерж.	розр.	одерж.	розр.	одерж.
$Na_2Mn_3(P_2O_7)_2$	11,09	11,34	38,10	38,21	50,81	50,45
$NaMnPO_4$	17,91	17,80	41,04	40,89	41,05	41,31

При концентрації  $NaF$  (10% мас.) в розплавах системи при співвідношенні  $Na_2O:P_2O_5$  рівному 0,5 в тверду фазу кристалізується подвійний фосфат  $NaMn_6(P_3O_{10})(P_2O_7)_2$ . В області відношень  $Na_2O:P_2O_5$  від 0,52 до 0,76 кристалізується новий подвійний фосфат  $Na_2Mn_3(P_2O_7)_2$  у вигляді пластинчастих кристалів коричневого кольору. Подвійний дифосфат  $Na_2MnP_2O_7$  утворюється в розплавах з мольними співвідношеннями  $Na_2O:P_2O_5$  0,76-1,4.

Збільшення концентрації фториду натрію призводить як до підвищення розчинності оксиду мангану (III), так і до зміни діапазонів утворення фосфатних сполук у розплавах системи  $Na_2O-P_2O_5-Mn_2O_3-NaF$ . Так, при

вмісті NaF (20% мас.) в інтервалі 920-750° С у діапазоні мольних співвідношень Na<sub>2</sub>O:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,5-0,76 в тверду фазу кристалізується подвійний дифосфат Na<sub>2</sub>MnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Досить широкий інтервал кристалізації в системі має подвійний ортофосфат NaMnPO<sub>4</sub> – співвідношення Na<sub>2</sub>O:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> від 0,76 до 1,5.

Присутність аніонів P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup> та PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> в складі подвійних фосфатів Na<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub> та NaMnPO<sub>4</sub> [197] встановлено за характеристичними смугами коливань ν<sub>as,s</sub> POP та ν<sub>as,s</sub> PO<sub>4</sub> (рис. 4.5).

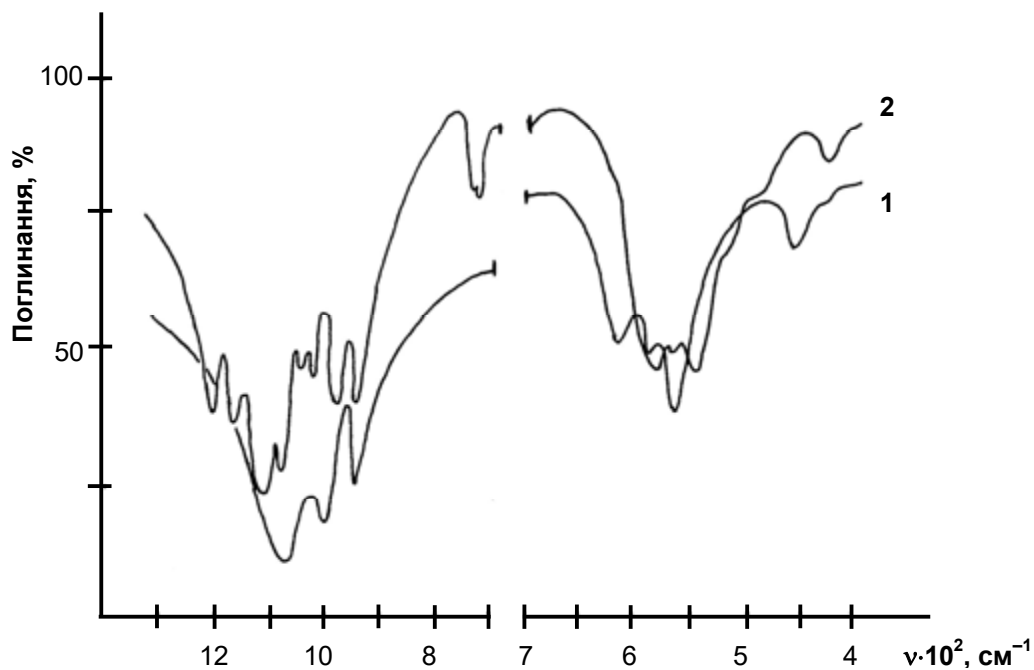


Рис. 4.5. ІЧ-спектри синтезованих сполук:

1 – NaMnPO<sub>4</sub>, 2 – Na<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>

Встановлено, що подвійні фосфати NaMn<sub>6</sub>(P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub> та Na<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub> плавляться без розкладу при температурі 840° С та 785° С відповідно.

#### 4.1.3. Взаємодія в розплавленій системі K<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-KF

В діапазоні температур 800-970° С досліджено розчинність та взаємодію оксиду мангану (III) в розплавах системи K<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-KF. Вихідні мольні співвідношення K<sub>2</sub>O:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> у розплавах змінювали від 0,5 до

1,6. Дослідження впливу фториду калію на розчинність  $Mn_2O_3$  у системі проводили у двох розрізах – при концентрації KF 10% та 20% мас.

При встановленні рівноважного стану в розплавах системи  $K_2O-P_2O_5-Mn_2O_3-KF$  рідкі фази зливали і аналізували на вміст оксиду мангану. Кристалічні фази відмивали від залишків розплавів слабкими розчинами мінеральних кислот (або водою), піддавали кількісному хімічному аналізу та фізико-хімічним дослідженням.

Ізотерми розчинності  $Mn_2O_3$  у розплавах системи  $K_2O-P_2O_5-Mn_2O_3-KF$  при температурі  $850^\circ C$  та  $900^\circ C$  наведені на рис. 4.6.

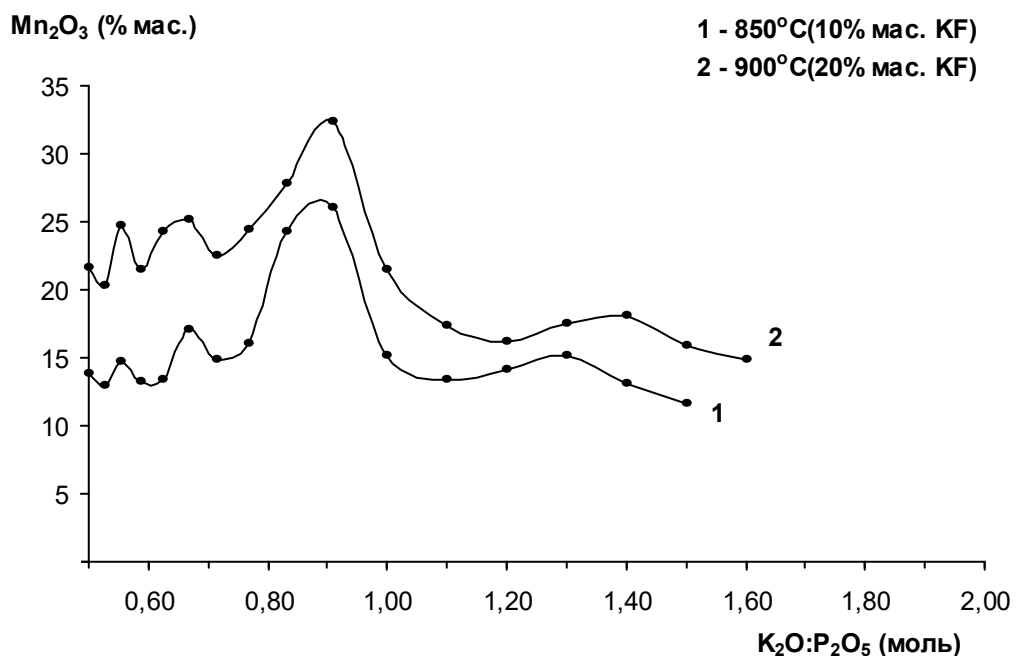


Рис. 4.6. Криві розчинності оксиду мангану (III) в розплавах системи  $K_2O-P_2O_5-Mn_2O_3-KF$

Наведені ізотерми (1) і (2) мають по декілька максимумів, які відповідають майже одним і тим же співвідношенням  $K_2O:P_2O_5$  (див. рис. 4.6). Треба відмітити, що зі збільшенням вмісту фториду калію до 20% (мас.) розчинність оксиду мангану зростає на 2,0-11,0% мас. Завдяки тому, що фторид лужного металу виступає в ролі деполімеризатора фосфатних ланцюжків у розплавах системи  $K_2O-P_2O_5-Mn_2O_3-KF$  зникає область склоутворення, яка присутня в безфторидній системі. Максимальна

розчинність оксиду мангану при температурі 950° С і співвідношенні  $K_2O:P_2O_5$  рівному 0,91 становить 32,40% мас.

Результати хімічного аналізу одержаних сполук з розплавів системи  $K_2O-P_2O_5-Mn_2O_3-KF$  наведено у табл. 4.3.

Таблиця 4.3.

Дані кількісного хімічного аналізу синтезованих фосфатів (% мас.)

Формула сполуки	$K_2O$		$MnO$		$P_2O_5$	
	розр.	одерж.	розр.	одерж.	розр.	одерж.
$KMn_6(P_3O_{10})(P_2O_7)_2$	4,84	4,80	43,91	43,96	51,25	51,24
$KMnPO_4$	24,88	25,09	37,56	38,32	37,56	36,59

В системі  $K_2O-P_2O_5-Mn_2O_3-KF$  встановлено області утворення декількох фосфатних сполук. При концентрації  $KF$  10% мас. в розплавах системи при температурах близьких до 900° С виділено такі сполуки: складний подвійний фосфат  $KMn_6(P_3O_{10})(P_2O_7)_2$  кристалізується в діапазоні мольних співвідношень  $K_2O:P_2O_5$  0,5-0,58, подвійні дифосфати  $\alpha-K_2MnP_2O_7$  та  $K_2MnP_2O_7$  ідентифікуються при співвідношеннях  $K_2O:P_2O_5$  від 0,58 до 0,71 та 0,71 до 1,0 відповідно.

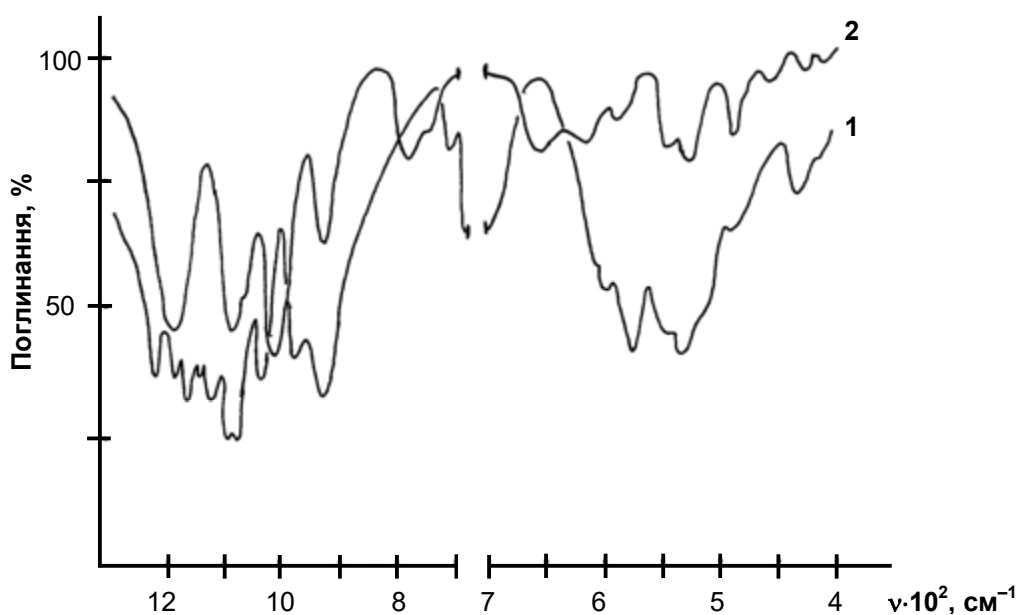


Рис. 4.7. ІЧ-спектри синтезованих подвійних фосфатів:

1 –  $KMn_6(P_3O_{10})(P_2O_7)_2$ , 2 –  $KMnPO_4$



На рис. 4.7 наведено ІЧ-спектри синтезованих подвійних фосфатів. В ІЧ-спектрі складного подвійного фосфату  $\text{KMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  присутні характеристичні смуги поглинання  $\nu_{\text{as,s}} \text{PO}_4$  та  $\nu_{\text{as,s}} \text{PO}_2$ , які вказують на наявність в досліджуваній сполуці відповідних аніонів  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  та  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ . Дані ІЧ-спектроскопічних досліджень подвійного ортофосфату  $\text{KMnPO}_4$  узгоджуються з літературними [197].

При збільшенні вмісту KF (20% мас.) в системі спостерігається зміщення діапазонів утворення подвійних фосфатів:  $\text{KMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  ( $\text{K}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  від 0,5 до 0,56),  $\alpha\text{-K}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$  та  $\text{K}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$  (мольні співвідношення  $\text{K}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  0,56-0,66 та 0,66-1,0 відповідно). Подвійний ортофосфат  $\text{KMnPO}_4$  ідентифікується при співвідношеннях  $\text{K}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5 \geq 1,0$ , незалежно від концентрації фториду калію в досліджуваній системі.

#### 4.1.4. Короткі висновки

1. Вперше досліджено вплив відповідних фторидів лужних металів на розчинність та взаємодію оксиду мангану (III) в розплавах систем  $M_2O-P_2O_5-Mn_2O_3-MF$  (де  $M - Li, Na, K$ ) у широкому інтервалі температур та мольних співвідношень  $M_2O:P_2O_5$ .

2. Встановлено, що розчинність  $Mn_2O_3$  зростає в ряді систем  $M_2O-P_2O_5-Mn_2O_3-MF$  від літій- (20,80% мас.) до калійфторидофосфатної (32,40% мас.). В останній системі завдяки деполімеризуючій здатності фториду калію не спостерігається область склоутворення, яка присутня в системі  $K_2O-P_2O_5-Mn_2O_3$ .

3. "Зміщення" діапазонів мольних співвідношень  $M_2O:P_2O_5$ , при яких в системі утворюються подвійні фосфати лужних металів та мангану, відбувається завдяки присутності відповідних фторидів лужних металів. Внаслідок цього кристалізуються фосфатні сполуки, які не утворюються в системах  $M_2O-P_2O_5-Mn_2O_3$ :  $Li_2MnP_2O_7$ ,  $Na_2Mn_3(P_2O_7)_2$ ,  $NaMnPO_4$  та  $KMnPO_4$ .

## 4.2. Кристалізація в розплавленій системі $M_2O-P_2O_5-NiO-MF$

(де  $M - Li, Na, K$ )

### 4.2.1. Кристалізація в розплавленій системі $Li_2O-P_2O_5-NiO-LiF$

Розчинність та фазоутворення у розплавах системи  $Li_2O-P_2O_5-NiO-LiF$  досліджували в діапазоні температур 750-950 °С. Вихідні мольні співвідношення  $Li_2O:P_2O_5$  в розплавах змінювали в інтервалі 0,5-1,6.

Приготовлені розплави гомогенізували при температурі 780°С та перемішували кілька разів. При 800 °С в розплави  $Li_2O-P_2O_5$  вносили розраховані кількості фториду літію (10% та 20% мас.) та знову гомогенізували систему протягом 1-1,5 години. Розплави системи  $Li_2O-P_2O_5-LiF$  поступово насичували оксидом нікелю (II), до встановлення рівноваги між рідкою та кристалічною фазами. Встановлення фазової рівноваги спостерігали візуально-політермічним методом.

Криві розчинності  $NiO$  у розплавах системи  $Li_2O-P_2O_5-NiO-LiF$  наведені на рис. 4.8.

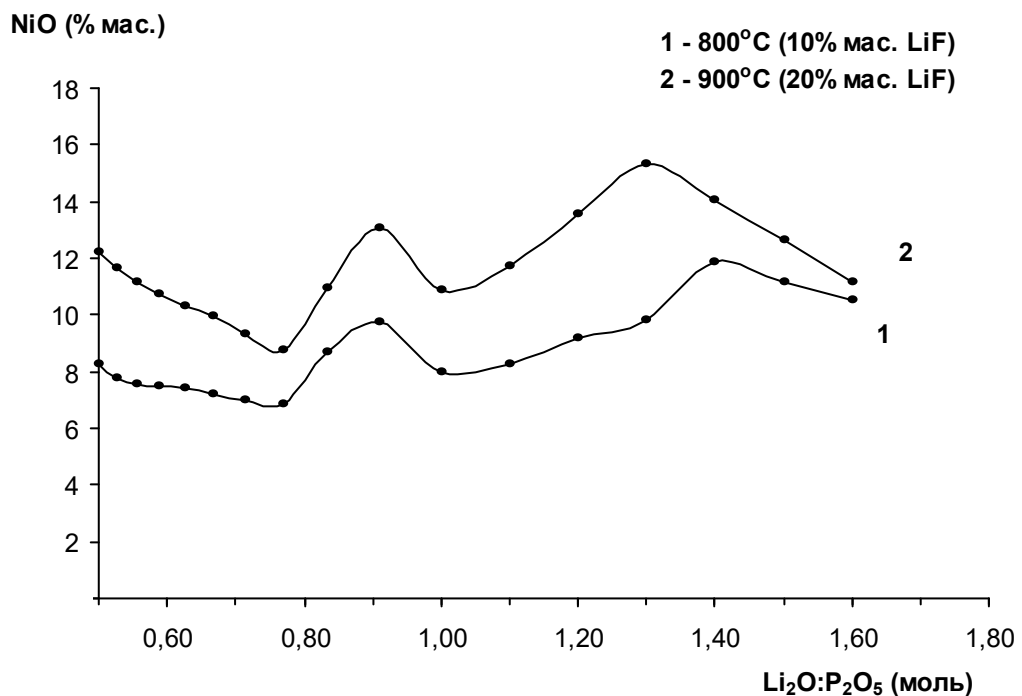


Рис. 4.8. Ізотерми розчинності оксиду нікелю (II) в розплавах системи  $Li_2O-P_2O_5-NiO-LiF$

Використовуючи фізико-хімічні методи дослідження, встановлено області утворення фосфатних сполук та їх хімічний склад (табл. 4.4).

Таблиця 4.4

Дані кількісного хімічного аналізу фосфатів (% мас.)

Формула сполуки	Li <sub>2</sub> O		NiO		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
	розр.	одерж.	розр.	одерж.	розр.	одерж.
Ni(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	-	34,57	36,70	65,493	65,40
Li <sub>2</sub> Ni <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	4,90	4,57	48,85	48,31	46,25	46,11
LiNiPO <sub>4</sub>	9,32	10,29	46,59	45,91	44,09	43,80

Синтезовані фосфатні сполуки досліджено методом ІЧ-спектроскопії (табл. 4.5). За наявності характеристичних смуг поглинання симетричних та асиметричних коливань, які відповідають аніонам P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup> та PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, встановлено їх присутність в складі синтезованих сполук. Одержані дані ІЧ-спектроскопічних досліджень сполуки Ni(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> відповідають роботі [197].

Таблиця 4.5

ІЧ-спектри подвійних фосфатів (см<sup>-1</sup>)

Віднесення частот	Формула сполуки	
	LiNiPO <sub>4</sub>	Li <sub>2</sub> Ni <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
τ (PO <sub>3</sub> ) колив. решітки	475 сл.	445 сл.
δ <sub>s</sub> P–O	520 пл. 550 с.	510 сл. 555 пл.
δ <sub>as</sub> + ν MO	585 с. 650 с. 660 пл.	630 пл.
ν <sub>s</sub> P–O–P		715 сл. 740 с.
ν <sub>as</sub> P–O–P	945 пл. 975 с.	940 сл. 960 ср.
ν <sub>s</sub> PO <sub>4</sub> ν <sub>as</sub> PO <sub>4</sub>	1060 с. 1100 с. 1150 с.	1020 сл., 1040 с. 1090 пл., 1110 сл.
ν <sub>as</sub> PO <sub>2</sub>		1290 ср.

При концентрації LiF (10% мас.) в розплавах системи ідентифікуються сполуки: метафосфат нікелю  $\text{Ni}(\text{PO}_3)_2$  утворюється при мольних співвідношеннях  $\text{Li}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  від 0,5 до 0,83, складний подвійний фосфат  $\text{Li}_2\text{Ni}_4(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  кристалізується в інтервалі співвідношень  $\text{Li}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  0,83-1,6. Збільшення концентрації фториду літію у системі призводить до підвищення розчинності NiO в розплавах до 15,40% мас. (див. рис. 4.8).

При вмісті LiF (20% мас.) у системі спостерігається незначне зміщення діапазонів кристалізації фосфатів –  $\text{Ni}(\text{PO}_3)_2$  (мольні співвідношення  $\text{Li}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  0,5-0,56) та  $\text{Li}_2\text{Ni}_4(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  ( $\text{Li}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  від 0,56 до 1,1), яке супроводжується утворенням області, в якій ідентифікується подвійний ортофосфат  $\text{LiNiPO}_4$  (інтервал співвідношень  $\text{Li}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  від 1,1 до 1,7).

Таблиця 4.6

## Рентгенографічні дані одержаних фосфатних сполук

$\text{LiNiPO}_4$		$\text{Li}_2\text{Ni}_4(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$	
I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å
75	5,051	30	7,628
100	5,014	65	6,108
87	4,683	18	5,929
10	3,806	13	4,745
55	3,422	20	4,529
68	2,924	100	4,408
5	2,902	85	4,202
25	2,807	12	3,801
7	2,525	20	3,647
65	2,507	17	3,479
33	2,480	25	3,333
13	2,341	6	3,197
10	2,304	20	3,044
13	2,210	60	2,974
15	2,200	15	2,836
65	2,121	27	2,556
5	1,913	10	2,501
8	1,903	12	2,452
8	1,897	15	2,355
15	1,827	10	2,320
23	1,806		
18	1,798		

Синтезовані подвійні фосфати  $\text{LiNiPO}_4$  та  $\text{Li}_2\text{Ni}_4(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  досліджено методом рентгенофазового аналізу (табл. 4.6), в результаті якого встановлено параметри кристалічної решітки подвійного ортофосфату: пр.гр.  $\text{P}6ma$ ;  $a=10,028(0)$ ,  $b=5,848(0)$ ,  $c=4,683(4)$  Å;  $Z=4$ .

При проведенні дериватографічних досліджень встановлено температури плавлення ряду фосфатних сполук. Подвійний фосфат  $\text{Li}_2\text{Ni}(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  має фазовий перехід при  $1320^\circ\text{C}$  і плавиться при температурі  $1365^\circ\text{C}$ . Подвійний ортофосфат  $\text{LiNiPO}_4$  плавиться при температурі  $1250^\circ\text{C}$ .

#### 4.2.2. Кристалізація в розплавленій системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{NiO}-\text{NaF}$

Взаємодію та розчинність оксиду нікелю (II) у розплавах системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{NiO}-\text{NaF}$  вивчали в широкому інтервалі температур –  $750-950^\circ\text{C}$ . Мольні співвідношення  $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  змінювали від 0,5 до 1,6. Вплив фториду натрію на розчинність та фазоутворення в системі  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{NiO}-\text{NaF}$  вивчали у двох розрізах – при концентрації 10% та 20% мас.

Вміст оксиду нікелю (II) в рівноважних рідких фазах системи при температурі  $800^\circ\text{C}$  та  $900^\circ\text{C}$  наведено на рис. 4.9.

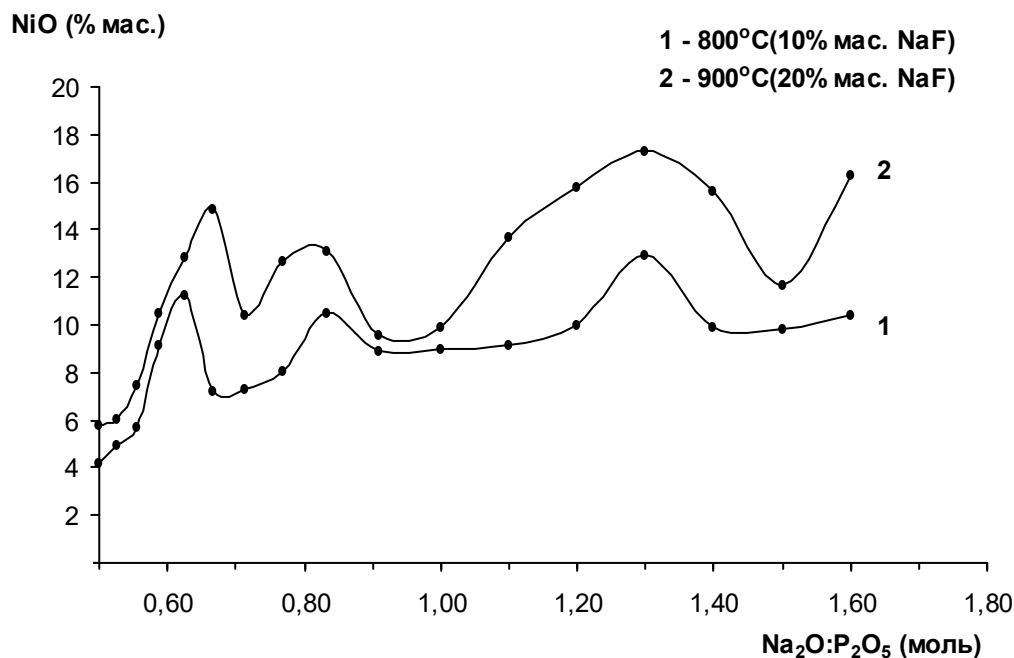


Рис. 4.9. Ізотерми розчинності оксиду нікелю (II) в розплавах системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{NiO}-\text{NaF}$

Ізотерми (1) та (2) мають декілька чітко виражених максимумів, які свідчать про складну хімічну взаємодію в досліджуваній системі. При співвідношенні  $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  рівному 1,3 розчинність оксиду нікелю в системі  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{NiO}-\text{NaF}$  (20% мас.) має найбільше значення – 17,23% мас.

Збільшення концентрації фториду натрію з 10% до 20% (мас.) суттєво не впливає на зміщення максимумів кривих розчинності оксиду нікелю (див. рис. 4.9). Натомість досить істотно змінюються діапазони мольних співвідношень  $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ , при яких ідентифікуються фосфатні сполуки.

В досліджуваній системі при концентрації  $\text{NaF}$  10% мас. ідентифіковано фосфатні сполуки: подвійний метафосфат  $\text{NaNi}(\text{PO}_3)_3$  (співвідношення  $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  0,5-0,52), метафосфат нікелю  $\text{Ni}(\text{PO}_3)_2$  ( $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  від 0,52 до 0,58) та подвійний дифосфат  $\text{Na}_2\text{NiP}_2\text{O}_7$  ( $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  0,58-1,0). Подвійні фосфати  $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  та  $\text{NaNiPO}_4$  утворюються в розплавах з мольними співвідношеннями  $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  в діапазонах 1,0-1,5 та 1,5-1,6 відповідно. При концентрації  $\text{NaF}$  20% (мас.) в системі  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{NiO}-\text{NaF}$  ідентифіковано лише два подвійні фосфати  $\text{Na}_2\text{NiP}_2\text{O}_7$  та  $\text{NaNiPO}_4$ , з досить широкими інтервалами кристалізації – мольні співвідношення  $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  0,5-1,0 та 1,0-1,6.

Склад синтезованих фосфатів встановлено методом кількісного хімічного аналізу (табл. 4.7).

Таблиця 4.7

Дані хімічного аналізу одержаних сполук (% мас.)

Формула сполуки	$\text{Na}_2\text{O}$		$\text{NiO}$		$\text{P}_2\text{O}_5$	
	розр.	одерж.	розр.	одерж.	розр.	одерж.
$\text{NaNi}(\text{PO}_3)_3$	9,87	10,06	23,88	24,12	66,25	65,82
$\text{Ni}(\text{PO}_3)_2$	-	-	34,57	36,70	65,43	65,40
$\text{Na}_2\text{NiP}_2\text{O}_7$	22,22	21,93	26,88	27,14	50,89	50,04
$\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$	19,59	18,97	35,55	34,76	44,86	45,48
$\text{NaNiPO}_4$	17,51	17,22	42,37	42,43	40,12	40,35

Розраховані параметри кристалічних решіток подвійних фосфатів:  $\text{NaNi}(\text{PO}_3)_3$  (пр. гр.  $R\bar{3}ca$ ;  $a=13,780$ ,  $b=10,583$ ,  $c=9,970$  Å) та  $\text{Na}_2\text{NiP}_2\text{O}_7$  (пр. гр.  $P1$ ;  $a=6,390$ ,  $b=9,327$ ,  $c=10,862$  Å;  $\alpha=64,62^\circ$ ,  $\beta=80,15^\circ$ ,  $\gamma=73,60^\circ$ ), які відповідають літературним даним [48].

Таблиця 4.8

Дані ІЧ-спектроскопічних досліджень синтезованих сполук ( $\text{cm}^{-1}$ )

Віднесення частот	Формула сполуки		
	$\text{Na}_2\text{NiP}_2\text{O}_7$	$\text{NaNi}(\text{PO}_3)_3$	$\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$
$\tau(\text{PO}_3)$ колив. решітки	465 сл. 495 ср.		460 сл. 485 сл.
$\delta_s$ P–O	545 с. 575 с.	520 ср. 535 сл.	515 с. 525 ср.
$\delta_{as}$ + $\nu \text{MO}$	590 пл. 615 пл.	560 сл. 595 ср.	590 с. 635 ср.
$\nu_s \text{P–O–P}$	730 ср.	740 ср. 750 ср. 770 ср.	720 с.
$\nu_{as} \text{P–O–P}$	880 с. 920 ср. 960 с.	810 ср. 910 ср. 940 пл. 1030 с. 1070 ср.	900 о.с. 935 о.с. 955 о.с.
$\nu_s \text{PO}_4$ $\nu_{as} \text{PO}_4$			1040 с. 1060 с. 1080 о.с. 1110 о.с.
$\nu_s \text{PO}_2$	1005 ср. 1050 с.		
$\nu_{as} \text{PO}_2$	1160 о.с. 1210 ср.	1160 о.с. 1265 о.с.	1150 о.с. 1185 с.

Про наявність відповідних фосфатних аніонів у складі синтезованих сполук свідчать характеристичні смуги поглинання  $\nu_s \text{POP}$  та  $\nu_{s,as} \text{PO}_4$  в області  $720\text{--}770 \text{ cm}^{-1}$  та  $1040\text{--}1110 \text{ cm}^{-1}$  відповідно (табл. 4.8). Присутність



тричі вродженого коливання  $\nu_s$  PO<sub>3</sub> в ІЧ-спектрі подвійного триметафосфату  $\text{NaNi}(\text{PO}_3)_3$  свідчить про наявність поліфосфатного ланцюжку в структурі фосфату.

#### 4.2.3. Кристалізація в розплавленій системі $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{NiO}-\text{KF}$

В інтервалі температур 750-950°С досліджено розчинність та взаємодію оксиду нікелю (II) в розплавах системи  $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{NiO}-\text{KF}$ . Для приготування розплавів системи змінювали вихідні мольні співвідношення  $\text{K}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  від 0,5 до 1,7. Вплив фториду калію на розчинність оксиду нікелю (II) у системі  $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{NiO}-\text{KF}$  вивчали при концентрації KF 10% та 20% мас. Рівноважного стану між рідкою та кристалічною фазами розплавів досягали як у вище наведених системах.

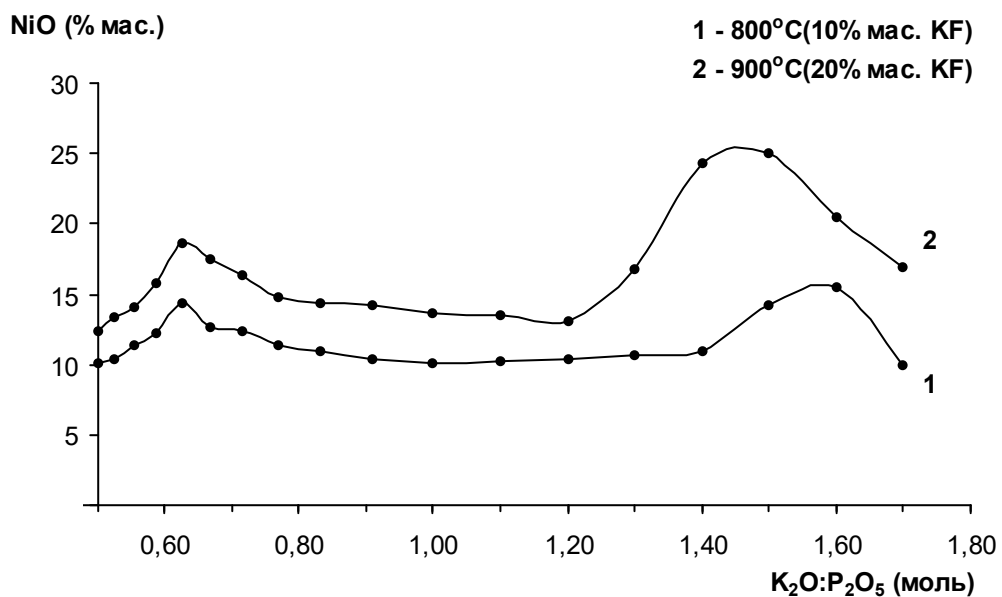


Рис. 4.10. Криві розчинності NiO в розплавах  $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{NiO}-\text{KF}$

На рис. 4.10 наведено ізотерми розчинності NiO у розплавах  $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{NiO}-\text{KF}$ . Криві (1) та (2) мають по два максимуми, при цьому найбільше значення вмісту оксиду нікелю у системі досягається при мольному співвідношенні  $\text{K}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  рівному 1,5 – 25,0% мас. При збільшенні концентрації фториду калію в розплавах системи відбувається "зміщення"

максимального значення розчинності в бік менших мольних співвідношень  $K_2O:P_2O_5$ .

У порівнянні з вище наведеними системами, в розплавах  $K_2O-P_2O_5-NiO-KF$  ідентифіковано два подвійні фосфати які містять у своєму складі різні фосфатні іони –  $K_6Ni_3(PO_3)_4(P_2O_7)_2$  та  $K_2Ni_4(PO_4)_2P_2O_7$ .

Треба відмітити, що області мольних співвідношень  $K_2O:P_2O_5$ , у яких кристалізуються фосфатні сполуки не змінюються в залежності від концентрації фториду калію в розплавах системи і лежать в межах 0,5-1,0 та 1,0-1,7 відповідно.

Склад одержаних подвійних фосфатів встановлено методом кількісного хімічного аналізу (табл. 4.9).

Таблиця 4.9

Дані кількісного хімічного аналізу одержаних сполук (% мас.)

Формула сполуки	$K_2O$		$NiO$		$P_2O_5$	
	розр.	одерж.	розр.	одерж.	розр.	одерж.
$K_6Ni_3(PO_3)_4(P_2O_7)_2$	26,23	26,35	20,93	21,41	52,84	52,24
$K_2Ni_4(PO_4)_2P_2O_7$	13,86	13,35	44,25	45,08	41,89	42,40

В табл. 4.10 наведено ІЧ-спектроскопічні характеристики подвійних фосфатів  $K_6Ni_3(PO_3)_4(P_2O_7)_2$  та  $K_2Ni_4(PO_4)_2P_2O_7$ . Присутність коливань  $\nu_{s,as} PO_3$  та  $\nu_{s,as} PO_4$  в діапазоні  $700-795\text{ cm}^{-1}$  та  $900-1100\text{ cm}^{-1}$  вказує на наявність відповідних фосфатних аніонів у складі синтезованих сполук.

Деякі рентгенографічні характеристики подвійних фосфатів наведено у табл. 4.11.

Таблиця 4.10

ІЧ-спектри синтезованих подвійних фосфатів (см<sup>-1</sup>)

Віднесення частот	Формула сполуки	
	$K_6Ni_3(PO_3)_4(P_2O_7)_2$	$K_2Ni_4(PO_4)_2P_2O_7$
$\tau (PO_3)$ колив. ґратки	475 ср.	475 ср.
$\delta_s$ P–O + $\nu$ MO $\delta_{as}$	510 ср., 540 пл. 560 ср., 575 сл. 630 с.	530 ср., 560 ср. 580 ср., 600 пл. 690 сл.
$\nu_s$ P–O–P	720 ср., 780 ср. 795 сл.	740 сл.
$\nu_{as}$ P–O–P	920 сл., 950 сл. 970 сл.	905 ср., 940 сл. 960 с.
$\nu_s PO_4$ $\nu_{as} PO_4$		995 сл. 1015 ср.
$\nu_s PO_2$	1020 сл., 1050 пл. 1060 сл.	1080 пл.
$\nu_{as} PO_2$	1090 сл., 1120 ср. 1140 пл., 1230 сл. 1280 с.	1110 с., 1160 ср. 1190 сл. 1250 с.

Таблиця 4.11

## Рентгенографічні дані одержаних фосфатних сполук

$K_6Ni_3(PO_3)_4(P_2O_7)_2$		$K_2Ni_4(PO_4)_2P_2O_7$	
I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å
35	6,789	100	6,380
30	4,955	35	5,410
100	4,222	58	5,021
35	3,795	49	4,857
40	3,421	16	4,465
65	2,921	11	4,420
22	2,714	72	4,152
75	2,461	42	4,048
17	2,404	25	3,990
17	2,309	43	3,760
12	2,214	23	3,712
60	2,112	17	3,420
7	1,824	24	3,358
10	1,771	19	3,251
10	1,758	20	3,190
15	1,712	19	3,141

#### 4.2.4. Короткі висновки

1. Вперше досліджено розчинність оксиду нікелю (II) в розплавах систем  $M_2O-P_2O_5-NiO-MF$  (де  $M - Li, Na, K$ ) у широкому інтервалі температур та мольних співвідношень  $M_2O:P_2O_5$ .

2. Встановлено, що розчинність  $NiO$  зростає в ряді систем  $M_2O-P_2O_5-NiO-MF$  від літій- (15,40% мас.) до калійфторидофосфатної (25,0% мас.), на відміну від безфторидних систем, у яких розчинність  $NiO$  зростає у протилежному напрямку – від калій- до літійвмісної системи.

3. Показано, що концентрація фторидів лужних металів впливає на зміщення діапазонів утворення подвійних фосфатів у досліджуваних системах.

### 4.3. Фазоутворення в розплавленій системі $M_2O-P_2O_5-CoO-MF$

(де  $M - Li, Na, K$ )

#### 4.3.1. Фазоутворення в розплавленій системі $Li_2O-P_2O_5-CoO-LiF$

Розчинність та взаємодію оксиду кобальту (II) в розплавленій системі  $Li_2O-P_2O_5-CoO-LiF$  досліджували при температурах  $750^\circ C$  та  $950^\circ C$ . Мольні співвідношення  $Li_2O:P_2O_5$  у розплавах системи змінювали в інтервалі 0,5-1,6. Вихідні розплави системи гомогенізували при температурі  $720-780^\circ C$  та перемішували. При температурі  $800^\circ C$  в розплави вносили розраховані кількості фториду літію (10% та 20% мас.) і знову гомогенізували систему протягом 30-40 хв. Розплави  $Li_2O-P_2O_5-LiF$  насичували оксидом кобальту (II) до встановлення рівноваги між рідкою та кристалічною фазами. Вміст оксиду  $CoO$  в рівноважних рідких фазах розплавів системи  $Li_2O-P_2O_5-CoO-LiF$  визначали титриметрично [188].

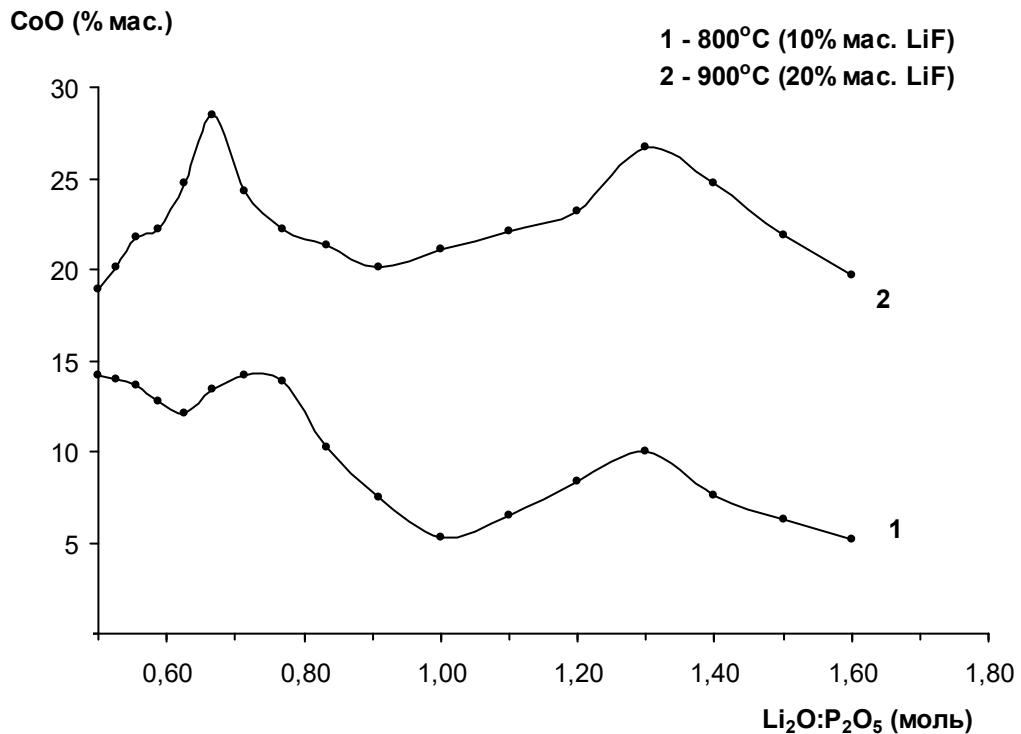


Рис. 4.11. Вміст оксиду кобальту (II) в рівноважних рідких фазах системи  $Li_2O-P_2O_5-CoO-LiF$

На рис. 4.11 наведено ізоТЕРМИ розчинності оксиду кобальту в розплавах  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CoO}-\text{LiF}$  при температурі  $800^\circ\text{C}$  та  $900^\circ\text{C}$ . Як видно з рисунку, ізоТЕРМИ (1) та (2) мають по два чітко виражених максимуми, положення яких дещо зміщується при зміні концентрації фториду у системі. При підвищенні концентрації  $\text{LiF}$  до 20% мас. розчинність оксиду кобальту в розплавах  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CoO}-\text{LiF}$  значно збільшується. Максимальний вміст оксиду кобальту (II) в досліджуваній системі при співвідношенні  $\text{Li}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  рівному 0,66 становить 28,11% мас.

При проведенні хімічного аналізу встановлено склад одержаних фосфатних сполук (табл. 4.12).

Таблиця 4.12

Дані кількісного хімічного аналізу фосфатних сполук (% мас.)

Формула сполуки	$\text{Li}_2\text{O}$		$\text{CoO}$		$\text{P}_2\text{O}_5$	
	розр.	одерж.	розр.	одерж.	розр.	одерж.
$\text{LiCo}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$	3,97	4,03	39,68	40,11	56,35	55,86
$\text{LiCoPO}_4$	9,32	9,70	46,58	46,40	44,10	43,90
$\text{Li}_4\text{Co}_4(\text{PO}_3)_8\text{P}_2\text{O}_7$	5,61	6,12	28,03	27,74	66,36	66,14

За даними рентгенофазового аналізу та ІЧ-спектроскопії встановлено інтервали мольних співвідношень  $\text{Li}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ , при яких утворюються подвійні фосфати. При концентрації  $\text{LiF}$  (10% мас.) в системі виділено такі сполуки: подвійний трифосфат  $\text{LiCo}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$  та подвійний ортофосфат  $\text{LiCoPO}_4$  кристалізуються при мольних співвідношеннях  $\text{Li}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  0,5-0,56 та 0,56-1,0 відповідно; складний подвійний фосфат  $\text{Li}_4\text{Co}_4(\text{PO}_3)_8\text{P}_2\text{O}_7$  ідентифіковано в досить широкому інтервалі ( $\text{Li}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  від 1,0 до 1,7).

Збільшення масової концентрації фториду літію в розплавах системи  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CoO}-\text{LiF}$  призводить до розширення діапазонів мольних співвідношень  $\text{Li}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ , у яких кристалізуються фосфати  $\text{LiCoPO}_4$  (0,5-1,1) та  $\text{Li}_4\text{Co}_4(\text{PO}_3)_8\text{P}_2\text{O}_7$  (1,1-1,7). При цьому область утворення подвійного трифосфату  $\text{LiCo}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$  у системі не спостерігається.

В ІЧ-спектрі фосфату  $\text{Li}_4\text{Co}_4(\text{PO}_3)_8\text{P}_2\text{O}_7$  присутні смуги симетричних та асиметричних коливань  $\nu$  PO<sub>3</sub> та  $\nu$  PO<sub>2</sub>, які вказують на наявність аніонів  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  в складі сполуки (табл. 4.13). ІЧ-спектри подвійних фосфатів  $\text{LiCoPO}_4$  та  $\text{LiCo}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$  мають характеристичні смуги поглинання  $\nu_{s,as}$  PO<sub>3</sub> та  $\nu_{s,as}$  PO<sub>4</sub>, властиві відповідним фосфатним іонам, які узгоджуються з літературними даними [68, 182, 197].

Таблиця 4.13

ІЧ-спектри синтезованих подвійних фосфатів ( $\text{cm}^{-1}$ )

Віднесення частот	Формула сполуки		
	$\text{LiCoPO}_4$	$\text{LiCo}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$	$\text{Li}_4\text{Co}_4(\text{PO}_3)_8\text{P}_2\text{O}_7$
$\tau$ (PO <sub>3</sub> ) колив. гратки	470 ср.	450 пл. 490 ср.	440 сл.
$\delta_s$ P–O $\delta_{as}$ + $\nu$ MO	515 ср. 550 пл. 580 ср. 645 ср.	515 ср. 560 пл. 585 пл.	550 сл. 585 сл. 635 сл.
$\nu_s$ P–O–P		715 ср. 740 ср.	745 ср.
$\nu_{as}$ P–O–P		890 ср. 910 ср.	950 ср.
$\nu_s$ PO <sub>4</sub> $\nu_{as}$ PO <sub>4</sub>	970 пл. 1055 с.	1025 с. 1070 с.	1070 сл.
$\nu_s$ PO <sub>2</sub>	1105 пл.	1100 ср.	1100 сл.
$\nu_{as}$ PO <sub>2</sub>	1150 пл.	1140 пл. 1160 пл. 1230 пл. 1250 пл. 1280 с.	1125 с. 1220 ср.

#### 4.3.2. Фазоутворення в розплавленій системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CoO}-\text{NaF}$

Взаємодію та розчинність  $\text{CoO}$  у системі  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CoO}-\text{NaF}$  досліджували в інтервалі температур  $750-950^\circ\text{C}$ . Для приготування розплавів системи мольні співвідношення  $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  змінювали від 0,5 до 1,6. Концентрація фториду натрію в розплавах становила 10% та 20% (мас.). Розплави системи насичували оксидом кобальту (II) до рівноважного стану між рідкою та кристалічною фазами.

Вміст оксиду кобальту в рівноважних рідких фазах системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CoO}-\text{NaF}$  при температурі  $800^\circ\text{C}$  та  $900^\circ\text{C}$  наведено на рис. 4.12.

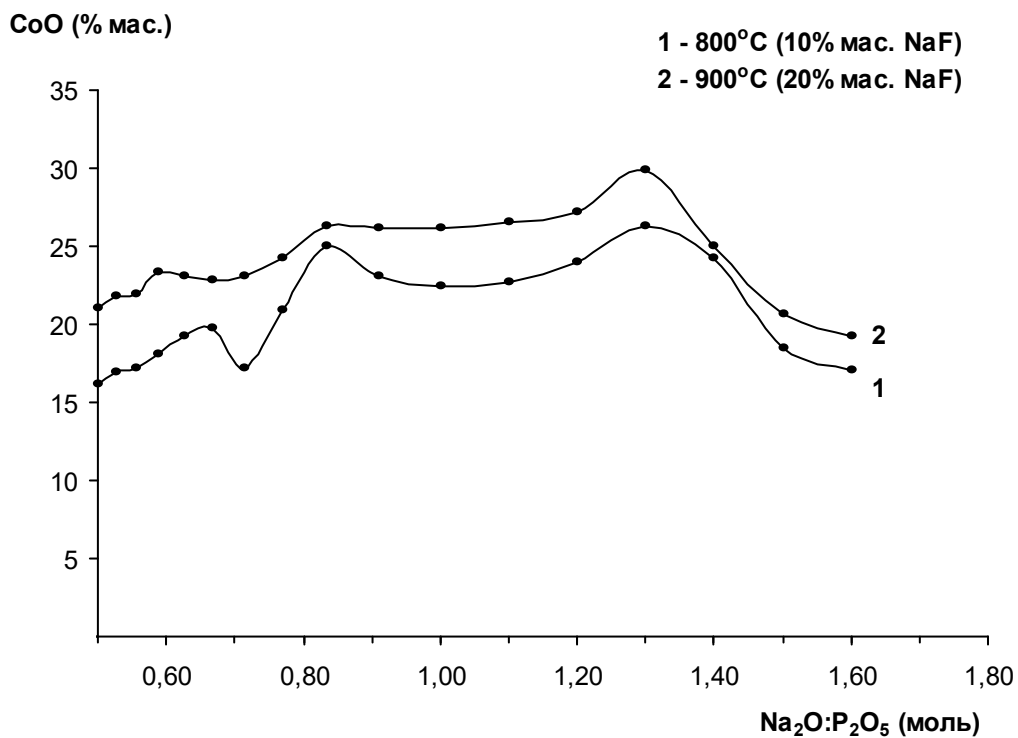


Рис. 4.12. Ізотерми розчинності оксиду кобальту (II) в системі  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CoO}-\text{NaF}$

Криві розчинності оксиду кобальту в розплавах системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CoO}-\text{NaF}$  мають по три максимуми. Збільшення масової концентрації фториду лужного металу призводить до зростання розчинності  $\text{CoO}$  в досліджуваній системі (від 1,0 до 7,30% мас.). Положення максимумів на кривих (1) та (2), яким відповідають певні співвідношення  $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ , майже



не зміщуються при збільшенні концентрації фториду натрію у системі  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CoO}-\text{NaF}$  (див. рис. 4.12). Максимальне значення вмісту  $\text{CoO}$  у досліджуваній системі досягається при мольному співвідношенні  $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  рівному 1,3 і становить 28,90% мас.

Склад одержаних подвійних фосфатів встановлено методом кількісного хімічного аналізу (табл. 4.14).

Таблиця 4.14

Результати хімічного аналізу синтезованих сполук (% мас.)

Формула сполуки	$\text{Na}_2\text{O}$		$\text{CoO}$		$\text{P}_2\text{O}_5$	
	розр.	одерж.	розр.	одерж.	розр.	одерж.
$\text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$	22,22	22,10	26,88	27,03	50,90	50,87
$\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$	19,60	20,10	35,50	35,83	44,90	44,07
$\text{Na}_6\text{Co}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	34,13	35,07	13,76	13,22	52,11	51,71

Як і в вище наведеній системі, в розплавах  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CoO}-\text{NaF}$  при збільшенні масової концентрації фториду натрію зменшується кількість фосфатних сполук, які утворюються в системі.

Так, при концентрації фториду натрію 10% (мас.) в розплавах системи ідентифіковано такі сполуки: подвійний дифосфат  $\text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$  кристалізується в інтервалі мольних співвідношень  $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  0,5-0,66; подвійні фосфати  $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  та  $\text{Na}_6\text{Co}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  утворюються в діапазонах  $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  0,66 - 0,83 та 0,83 - 1,6 відповідно.

Збільшення масової концентрації  $\text{NaF}$  в розплавах системи призводить до розширення інтервалів мольних співвідношень  $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ , у яких утворюються сполуки  $\text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$  (0,5-0,91) та  $\text{Na}_6\text{Co}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  (0,91-1,6).

При проведенні ІЧ-спектроскопічних досліджень встановлено взаємну відповідність спектрів сполук  $\text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$  (рис. 4.13) та  $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$  [190], що може свідчити про ізоструктурність подвійних дифосфатів. Як видно з рис. 4.13, всі синтезовані фосфатні сполуки містять у своєму складі аніони  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$

– характеристичні смуги поглинання коливань  $\nu_{s,as}$  PO<sub>4</sub> в області 700-800  $\text{cm}^{-1}$  та 1000-1200  $\text{cm}^{-1}$ . ІЧ-спектри фосфатів  $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  та  $\text{Na}_6\text{Co}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  узгоджуються з літературними даними [48].

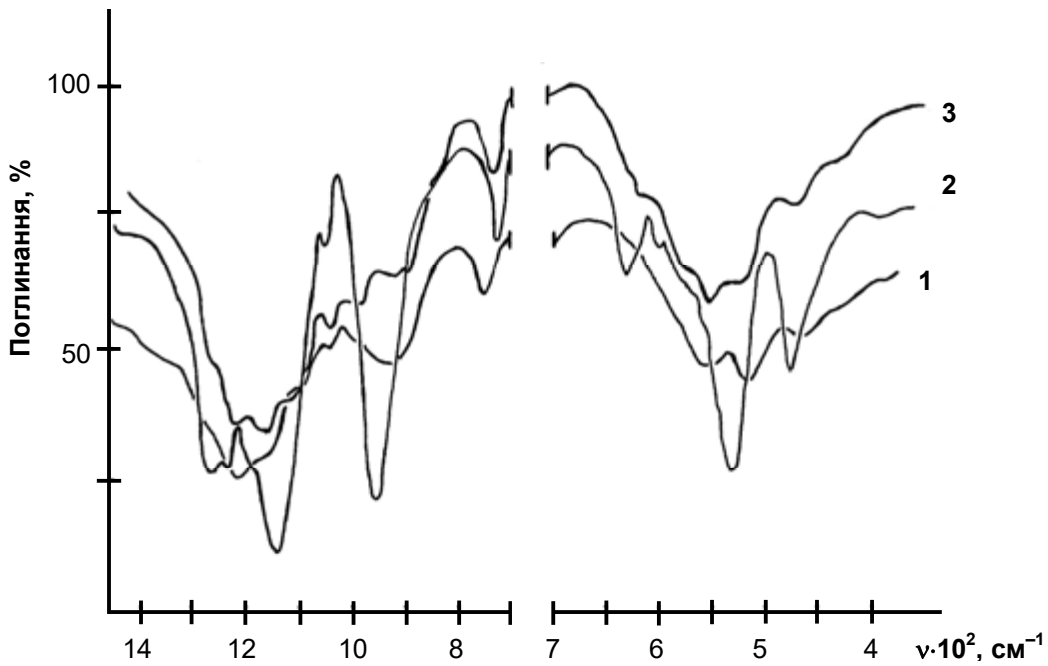


Рис. 4.13. ІЧ-спектри подвійних фосфатів:

1 –  $\text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ , 2 –  $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ , 3 –  $\text{Na}_6\text{Co}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

Електронні спектри дифузного відбиття подвійних фосфатів (рис. 4.14) мають форму, характерну для високоспінових сполук  $\text{Co}^{2+}$  октаедричного типу.

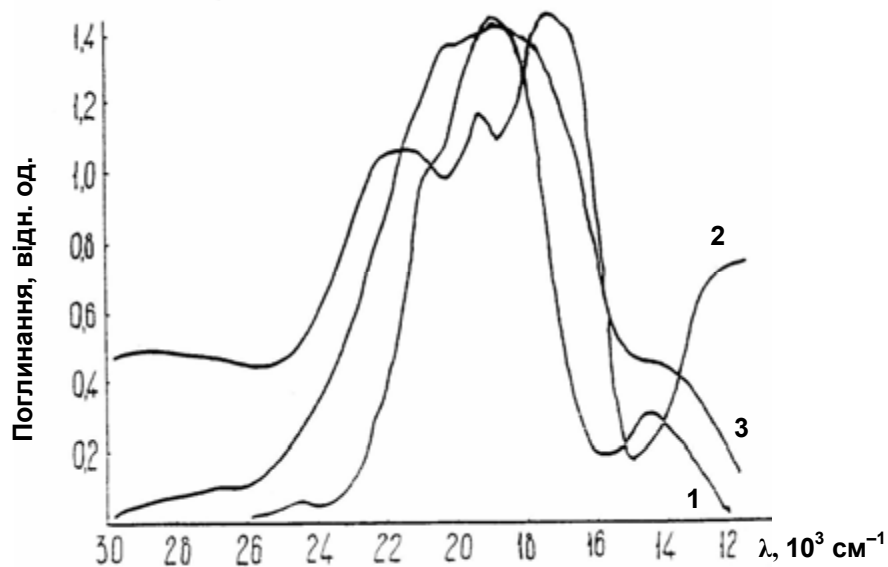


Рис. 4.14. Електронні спектри дифузного відбиття сполук:

1 –  $\text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ , 2 –  $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ , 3 –  $\text{Na}_6\text{Co}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

Значно інтенсивніша смуга поглинання ( $\sim 20000 \text{ см}^{-1}$ ) зумовлена переходом  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ , причому плече на високоенергетичній стороні смуги обумовлене забороненими по спіну переходами або спін-орбітальною взаємодією [199].

В області  $12000 \text{ см}^{-1}$  спостерігається слабка за інтенсивністю смуга поглинання (плече), що теоретично обумовлено переходом  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}$ . Проте, цей перехід досить слабкий за інтенсивністю і рідко спостерігається в електронних спектрах сполук кобальту (II).

#### 4.3.3. Фазоутворення в розплавленій системі $K_2O-P_2O_5-CoO-KF$

В діапазоні температур  $750-950^\circ \text{C}$  досліджено розчинність оксиду кобальту та фазоутворення у розплавленій системі  $K_2O-P_2O_5-CoO-KF$ . Вихідні мольні співвідношення  $K_2O:P_2O_5$  в розплавах змінювали від 0,5 до 1,6. Вплив фториду калію на розчинність оксиду кобальту (II) в досліджуваних розплавах вивчали у двох розрізах системи  $K_2O-P_2O_5-CoO-KF$  – при концентрації 10% та 20% (мас.). Рівноважного стану між рідкою та кристалічною фазами розплавів досягали як і в попередніх випадках.

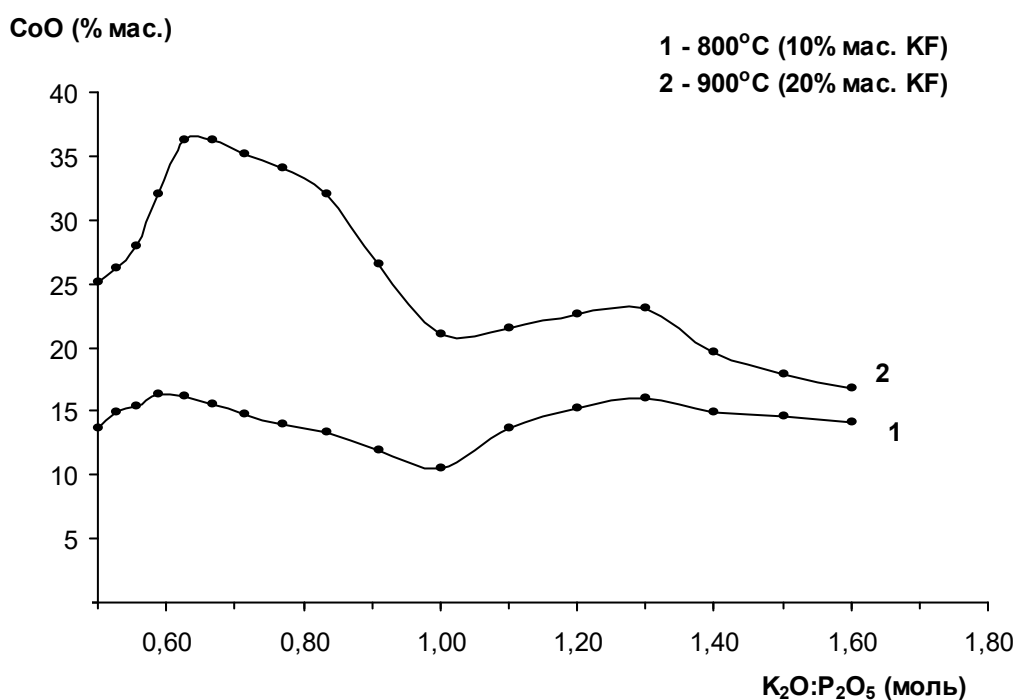


Рис. 4.15. Ізотерми розчинності CoO в системі  $K_2O-P_2O_5-CoO-KF$

Вміст оксиду кобальту (II) в рівноважних рідких фазах досліджуваної системи наведено на рис. 4.15. Як видно з рисунку, при збільшенні вмісту фториду калію у системі різко зростає розчинність оксиду кобальту. Для системи  $K_2O-P_2O_5-CoO-KF$ , на відміну від попередньої, характерна висока розчинність оксиду кобальту при мольних співвідношеннях  $K_2O:P_2O_5$  від 0,5 до 1,0. Максимальне значення розчинності оксиду кобальту (II) в розплаві досліджуваної системи з співвідношенням  $K_2O:P_2O_5$  рівним 0,62 становить 36,22% мас.

Методом рентгенофазового аналізу та ІЧ-спектроскопії встановлено області мольних співвідношень  $K_2O:P_2O_5$ , при яких у системі ідентифікуються фосфатні сполуки: подвійний дифосфат  $K_2CoP_2O_7$  ( $K_2O:P_2O_5$  від 0,5 до 0,91) та подвійний ортофосфат  $KCoPO_4$  ( $K_2O:P_2O_5$  від 0,91 до 1,7) [197]. Треба відмітити, що збільшення масової концентрації фториду калію в системі не призводить до зміни кількості та складу фосфатних сполук, які утворюються в досліджуваній системі, та не впливає на зміщення діапазонів співвідношень  $K_2O:P_2O_5$ , при яких ідентифікуються подвійні фосфати. Цей факт є спільним для розплавів  $K_2O-P_2O_5-M^{II}O-KF$  (де  $M - Ni, Co$ ) і вказує на подібність взаємодії оксидів кобальту та нікелю (II) в системах.

Склад подвійних фосфатів які утворюються в розплавах системи  $K_2O-P_2O_5-CoO-KF$  встановлено при проведенні кількісного хімічного аналізу (табл. 4.15).

Таблиця 4.15

Дані кількісного хімічного аналізу подвійних фосфатів (% мас.)

Формула сполуки	$K_2O$		$CoO$		$P_2O_5$	
	розр.	одерж.	розр.	одерж.	розр.	одерж.
$K_2CoP_2O_7$	30,22	30,48	24,11	24,02	45,67	45,50
$KCoPO_4$	24,35	24,40	38,86	39,05	36,79	36,55

#### 4.3.4. Короткі висновки

1. Вперше досліджено розчинність оксиду кобальту (II) в розплавах систем  $M_2O-P_2O_5-CoO-MF$  (де  $M - Li, Na, K$ ) в широкому діапазоні температур та мольних співвідношень  $M_2O:P_2O_5$ .

2. Виявлено, що розчинність  $CoO$  зростає в ряді систем від літій- (28,11% мас.) до калійфторидофосфатної (36,22% мас.).

3. Встановлено, що зміщення діапазонів мольних співвідношень  $M_2O:P_2O_5$ , при яких кристалізуються подвійні фосфати, відбувається завдяки присутності відповідних фторид-іонів у розплавах систем  $M_2O-P_2O_5-CoO-MF$ . Показано, що кількість фосфатних сполук, які утворюються в розплавах системи залежить від концентрації фторидів лужних металів.

4. Встановлено, що в присутності фторидів лужних металів кристалізуються сполуки:  $LiCo_2P_3O_{10}$ ,  $Na_2CoP_2O_7$  та  $K_2CoP_2O_7$ .

**РОЗДІЛ 5**  
**Особливості поведінки оксидів  $Mn_2O_3$ ,  $NiO$  та  $CoO$  в розплавлених**  
**системах  $M_2^I O-P_2O_5-Mn_2O_3$  та  $M_2^I O-P_2O_5-Me_xO_y-MF$**   
**(де  $M^I - Li, Na, K$ )**

В ряду елементів Mn-Fe-Co-Ni посилюються металічні властивості, суттєво зменшується здатність до переходу елемента з одного ступеня окиснення в інший. Так, наприклад, при внесенні оксидів  $Mn_2O_3$  та  $Co_2O_3$  в фосфатні розплави у досліджуваному діапазоні температур відбувається перехід  $M^{3+} \rightarrow M^{2+}$ , який супроводжується виділенням кисню:



Для іонів нікелю досить стабільним та характерним ступенем окиснення у фосфатних та фторидофосфатних розплавах є  $2+$  (при нагріванні до  $1400^\circ C$ ). Отже, хімічна природа оксидів 3d-металів є вирішальним фактором, який визначає процеси їх взаємодії з розплавами систем типу  $M_2O-P_2O_5$  та  $M_2O-P_2O_5-MF$ .

Вміст оксиду мангану (III) в рівноважних рідких фазах розплавів систем  $M_2O-P_2O_5-Mn_2O_3$  значно відрізняється. Так, розчинність  $Mn_2O_3$  в літєвій системі не перевищує 21,0% (мас.) при мольному співвідношенні  $Li_2O:P_2O_5$  рівному 1,1. В системі  $Na_2O-P_2O_5-Mn_2O_3$  у розплавах з мольним співвідношенням  $Na_2O:P_2O_5$  0,66 при збільшенні температури від  $650^\circ C$  до  $800^\circ C$  відбувається різке збільшення розчинності оксиду мангану, яке пов'язане зі зменшенням в'язкості розплавів при вищих температурах. Подібно до системи  $K_2O-P_2O_5-CoO$  [48], в розплавах  $K_2O-P_2O_5-Mn_2O_3$  з мольними співвідношеннями  $K_2O:P_2O_5$  від 0,66 до 1,0 присутня область склоутворення, у якій не утворюються кристалічні фази. Це вказує на подібність хімічної поведінки оксидів кобальту (II) та мангану (III) в розплавах системи  $K_2O-P_2O_5$ . Вміст оксиду  $Mn_2O_3$  в рівноважних рідких

фазах зростає від літій- (20,80% мас.) до калійфосфатної (30,17% мас.) системи.

Процеси хімічної взаємодії в досліджуваних системах мають досить складний характер. У розплавах  $M_2O-P_2O_5-Mn_2O_3$  (де  $M - Li, Na, K$ ) при різних співвідношеннях  $M_2O:P_2O_5$  присутні області кристалізації дифосфату мангану та його  $\alpha$ - і  $\beta$ -модифікацій (табл. 5.1). Подвійні фосфати типу  $M_2MnP_2O_7$  виділено у натрій- та калійфосфатній системах. Крім того, в системі  $K_2O-P_2O_5-Mn_2O_3$  ідентифікуються дві модифікації подвійного дифосфату калію-мангану:  $\alpha-K_2MnP_2O_7$  та  $K_2MnP_2O_7$  в діапазоні вихідних мольних співвідношень 1,4-1,7 та 1,7-1,8 відповідно. Завдяки значно більшій деполімеризуючій здатності фториду літію, в порівнянні з іонами натрію і калію, в системі  $Li_2O-P_2O_5-Mn_2O_3-LiF$  кристалізується подвійний дифосфат  $Li_2MnP_2O_7$ .

Подвійні поліфосфати  $Li_2Mn(PO_3)_4$  та  $NaMn(PO_3)_3$ , які містять у своїй структурі нескінченні ланцюжки з фосфорно-кисневих тетраєдрів  $[PO_4]$ , кристалізуються у відповідних системах при майже однакових мольних співвідношеннях  $M_2O:P_2O_5$ .

В розплавах  $Na_2O-P_2O_5-Mn_2O_3$  має місце утворення декількох сполук при однакових співвідношеннях  $M_2O:P_2O_5$  в різних температурних інтервалах кристалізації. Саме завдяки зміні останніх вдалося чітко встановити оптимальні умови синтезу фосфатних сполук  $NaMn(PO_3)_3$ ,  $NaMn_6(P_3O_{10})(P_2O_7)_2$  та  $Mn_2P_2O_7$  при мольному співвідношенні  $Na_2O:P_2O_5$  рівному 0,66. Послідовність утворення наведених фосфатів також пов'язана зі збільшенням концентрації оксиду мангану (III) в розплавленій системі. Схожа взаємодія спостерігається у цій системі при співвідношенні  $Na_2O:P_2O_5$  рівному 0,71. При різній концентрації  $Mn_2O_3$  та зміні температурних інтервалів кристалізації у зазначених розплавах можна виділити фосфатні сполуки:  $NaMn(PO_3)_3$ ,  $Mn_2P_2O_7$  та  $Mn_4(P_2O_7)_3$ . Особливістю взаємодії в системі  $Na_2O-P_2O_5-Mn_2O_3$  можна назвати утворення двох сполук, які в своєму складі містять тривалентний манган –  $NaMn_3(PO_4)_2(P_2O_7)$  та  $Mn_4(P_2O_7)_3$ .

Таблиця 5.1

Умови утворення подвійних фосфатів у системах  $M_2O-P_2O_5-Mn_2O_3$  та  $M_2O-P_2O_5-Mn_2O_3-MF$ 

Формула сполуки	Мольні співвідношення $M_2O:P_2O_5$		Інтервал кр-ції, $^{\circ}C$	Сингонія, пр. гр. та параметри кристалічної решітки, ( $\text{Å}$ )	Колір	$T_{пл}^{\circ}C$
	Без MF	(10% мас.) MF				
$Li_2Mn(PO_3)_4$	0,5-0,76	-	920-800	Ромб. Рпта; a=9,421, b=9,262, c=10,088	Білий	760
$Li_2MnP_2O_7$	-	-	830-700	Монокл. P2 <sub>1</sub> /a; a=9,883, b=9,800, c=11,147, $\beta=102,14^{\circ}$	Темно-коричневий	985
$\beta-Mn_2P_2O_7$	0,76-1,3	0,5-1,0	930-800 (830-700)	Монокл. C2/m; a=6,63, b=8,58, c=4,54, $\beta=102,7^{\circ}$	Бежевий	835
$Mn_2P_2O_7$	1,3-1,8	1,0-1,7	920-800 (830-700)	Монокл. C2/m; a=6,632, b=8,576, c=4,543, $\beta=102,73^{\circ}$	Світло-коричневий	830
$Na_2MnP_2O_7$	0,91-1,2	0,76-1,4	920-750	Трикл. P $\bar{1}$ ; a=6,548, b=9,537, c=11,071, $\alpha=64,62^{\circ}$ , $\beta=79,79^{\circ}$ , $\gamma=73,13^{\circ}$	Темно-червоний	720
$NaMn_3P_4O_{15}$	0,76-0,91	-	910-680	—	Тілесний	885
$Mn_2P_2O_7$	0,66-0,71	-	920-800	Монокл. C2/m; a=6,632, b=8,576, c=4,543, $\beta=102,73^{\circ}$	Світло-коричневий	830
$Mn_4(P_2O_7)_3$	0,71-0,76	-	910-680	—	Сірий	700
$NaMn_6P_7O_{24}$	0,66	0,5-0,52	920-750	Монокл. P2 <sub>1</sub> /m; a=5,351, b=26,642, c=6,565, $\beta=107,25^{\circ}$	Світло-коричневий	840



Продовження табл. 5.1

Формула сполуки	Мольні співвідношення $M_2O:P_2O_5$			Інтервал кр-ції, $C^\circ$	Сингонія, пр. гр. та параметри кристалічної решітки, (Å)	Колір	$T_{пл}, C^\circ$
	Без MF	(10% мас.) MF	(20% мас.) MF				
$NaMn(PO_3)_3$	0,5-0,83	-	-	920-750	Ромб. $P2_12_12_1$ ; a=14,446, b=14,463, c=14,522	Рожевий	850
$Na_2Mn_3(P_2O_7)_2$	-	0,52-0,76	-	960-880	Трикл. $P\bar{1}$ ; a=5,359, b=6,563, c=16,299, $\alpha=81,29^\circ$ , $\beta=82,7^\circ$ , $\gamma=72,44^\circ$	Коричневий	785
$NaMnPO_4$	-	-	0,76-1,5	960-880	Орторомб. a=5,30, b=8,90, c=6,78	Коричневий	вище 1000
$\alpha$ - $Mn_2P_2O_7$	0,5-0,56	-	-	970-800	Монокл. $I2/c$ ; a=13,12, b=8,34, c=9,10, $\beta=105,02^\circ$	Білий	810
$KMn_6P_7O_{24}$	0,56-0,66	0,5-0,58	0,5-0,56	970-800	Монокл. $P2_1/m$ ; a=5,358, b=26,697, c=6,575, $\beta=107,23^\circ$	Світло-рожевий	вище 1000
$K_4Mn_4(P_2O_7)_3$	1,0-1,4	-	-	950-780	—	Білий	730
$\alpha$ - $K_2MnP_2O_7$	1,4-1,7	0,58-0,71	0,56-0,66	950-800	Монокл. $P2_1/n$ ; a=12,71, b=5,58, c=9,29, $\beta=105,5^\circ$	Білий	770
$K_2MnP_2O_7$	1,7-1,8	0,71-1,0	0,66-1,0	950-780 (950-870)	Монокл. $P2_1/n$ ; a=12,65, b=5,53, c=9,25, $\beta=104,5^\circ$	Білий	765
$KMnPO_4$	-	1,0-1,5	1,0-1,6	970-870	Трикл. $P\bar{1}$ ; a=5,481, b=8,627, c=8,887, $\alpha=87,7^\circ$ , $\beta=89,1^\circ$ , $\gamma=88,0^\circ$	Коричневий	вище 1000

Утворення нових складних подвійних фосфатів типу  $M\text{Mn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  (де  $M - \text{Na}, \text{K}$ ) спостерігається у відповідних фосфатних системах при близьких мольних співвідношеннях  $\text{M}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ . На відміну від інших систем, у калійфосфатних розплавах в інтервалі співвідношень  $\text{K}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  від 1,0 до 1,4 виділено новий подвійний фосфат  $\text{K}_4\text{Mn}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ .

При дослідженні впливу фторидів лужних металів на взаємодію у системах  $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{MF}$  встановлено, що фторид-іон виступає у ролі деполімеризатора поліфосфатних ланцюжків в розплавах. Про це свідчать зміщення інтервалів кристалізації деяких подвійних фосфатів, у порівнянні з відповідними системами без фторидів лужних металів (див. табл. 5.1). Ця закономірність характерна для всіх досліджуваних систем. Присутність фториду відповідного лужного металу призводить до деструкції поліфосфатних ланцюжків і зменшення в'язкості розплавів, внаслідок чого розчинність  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  у вказаних системах дещо збільшується. Вплив фториду калію на взаємодію у розплавах  $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{KF}$  призводить до зникнення області склоутворення, яка присутня у системі  $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Mn}_2\text{O}_3$  (при співвідношеннях  $\text{K}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  від 0,66 до 1,0). У вказаному інтервалі мольних співвідношень має місце кристалізація подвійного дифосфату калію.

Присутність в розплавах систем  $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{MF}$  відповідних фторидів лужних металів (10% мас.) призводить до відсутності деяких фосфатних сполук, які ідентифікуються в безфторидних системах. Так, фосфати  $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$ ,  $\text{NaMn}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ ,  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Mn}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ ,  $\text{NaMn}(\text{PO}_3)_3$ ,  $\alpha\text{-Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  та  $\text{K}_4\text{Mn}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$  при наявності фторидів у розплавах не утворюються. Натомість має місце присутність областей кристалізації фосфатних сполук, які не утворюються в безфторидних системах:  $\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ,  $\text{NaMnPO}_4$  та  $\text{KMnPO}_4$ . Діапазони мольних співвідношень  $\text{M}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ , в яких має місце кристалізація подвійних фосфатів у відповідних температурних інтервалах, наведені вище (див. табл. 5.1).

В розплавах фторидофосфатних систем лужних металів розчинність оксиду мангану (III) збільшується аналогічно системам  $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Mn}_2\text{O}_3$  –

вміст  $Mn_2O_3$  зростає від літій- (21,74% мас.) до калійфторидофосфатної (32,40% мас.) системи.

Утворення подвійних фосфатів  $M^I MnPO_4$  (де  $M^I$  – Na, K) та  $Li_2MnP_2O_7$  у розплавах фторидофосфатних систем свідчить про більш глибоку деполімеризуючу дію відповідних фторидів на поліфосфатні ланцюжки, в порівнянні з хімічними процесами в чистій системі  $M_2O-P_2O_5-Mn_2O_3$ . Для підтвердження наявності  $Mn^{2+}$  в складі подвійних фосфатів з різними фосфатними аніонами нами були проведені дослідження ЕПР-спектрів на полікристалічних зразках.

На рис. 5.1 наведено ЕПР-спектр полікристалів подвійного фосфату  $NaMn_6(P_3O_{10})(P_2O_7)_2$ , знятий при температурі  $23^\circ C$ . Лінії спектру мають характерне розширення за рахунок слабкої обмінної взаємодії між парамагнітними центрами  $[MnO_6]$  в ланцюжку октаєдрів. Розраховані значення тензору  $g$  для синтезованих фосфатів збігаються з даними магнетохімічних досліджень і лежать в межах 1,98-1,99. Одержані спектри електронного парамагнітного резонансу для синтезованих подвійних фосфатів мангану (II) являються типовими і характерними [200].

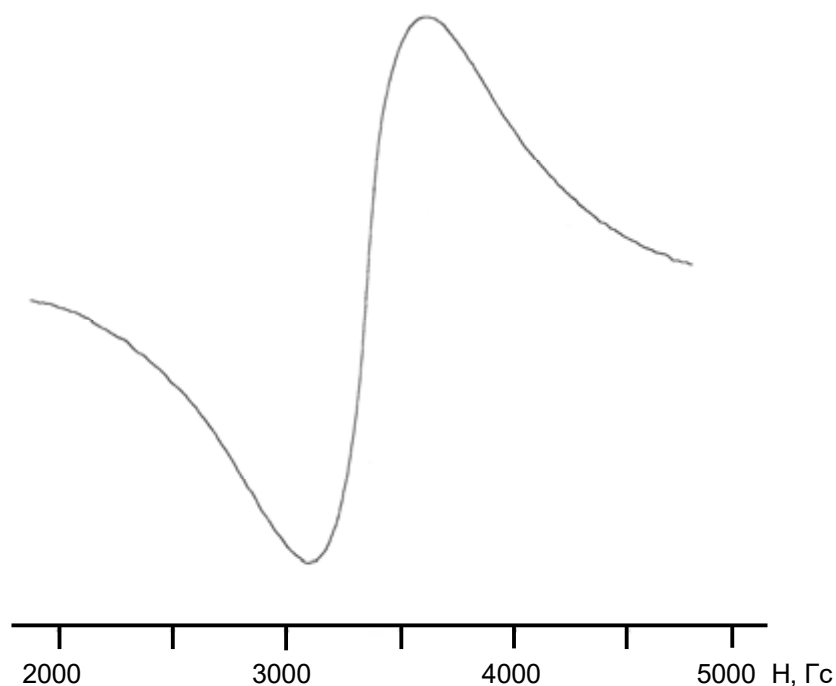


Рис. 5.1. ЕПР-спектр  $NaMn_6(P_3O_{10})(P_2O_7)_2$ .

Температурні залежності добутку магнітної сприйнятливості та температури  $\chi T$  для сполук  $\text{KMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  та  $\text{NaMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  наведені на рис. 5.2. Одержані при кімнатній температурі значення  $\chi T$  для сполуки  $\text{KMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  складає 11,8 М.Б. і є нижчим, ніж теоретично розраховане (17,74 М.Б.). В інтервалі температур 300-100 К значення  $\chi T$  майже не змінюється, а різке зменшення магнітної сприйнятливості в інтервалі 100-4 К свідчить про наявність антиферромагнітної взаємодії між магнітними центрами.

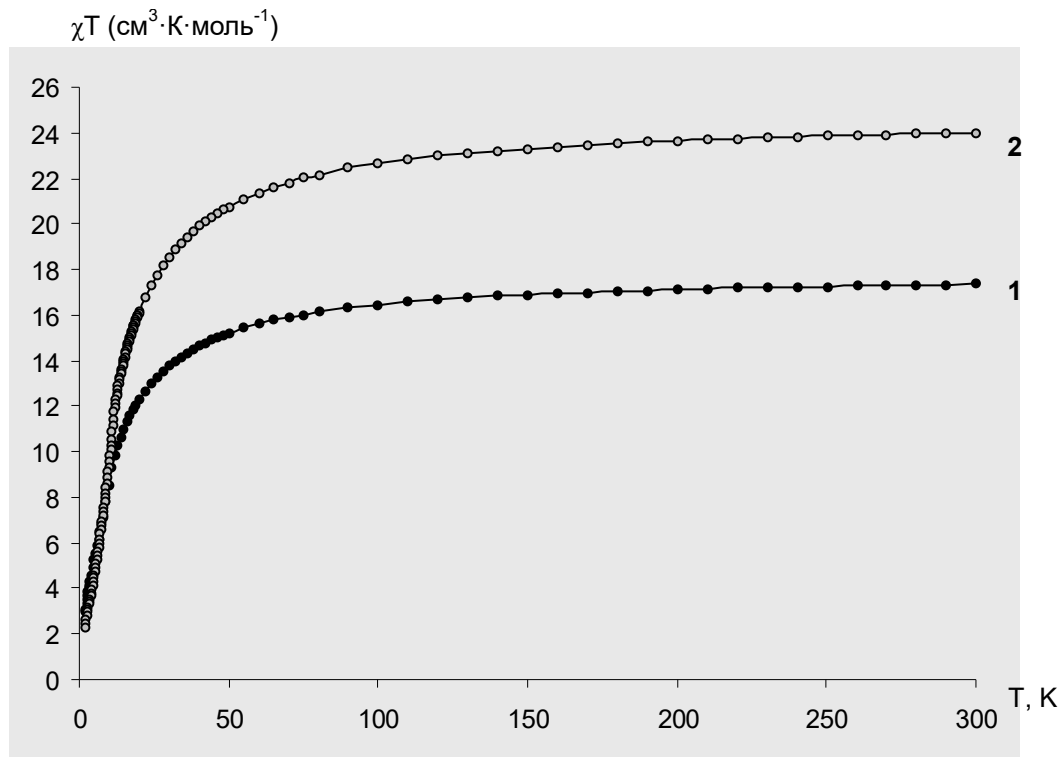


Рис. 5.2. Температурна залежність добутку магнітної сприйнятливості  $\chi T$  та температури для сполук:  
1 –  $\text{KMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ; 2 –  $\text{NaMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

Дані магнітної сприйнятливості синтезованих фосфатів (додатки А.1 та А.2) були кількісно проаналізовані в припущенні ізотропної взаємодії між магнітними центрами (рис. 5.3), використовуючи гамільтоніан спінової системи:

$$H = J(S_{\text{Mn}1} \cdot S_{\text{Mn}2} + S_{\text{Mn}2} \cdot S_{\text{Mn}3} + S_{\text{Mn}3} \cdot S_{\text{Mn}1}). \quad (5.2)$$

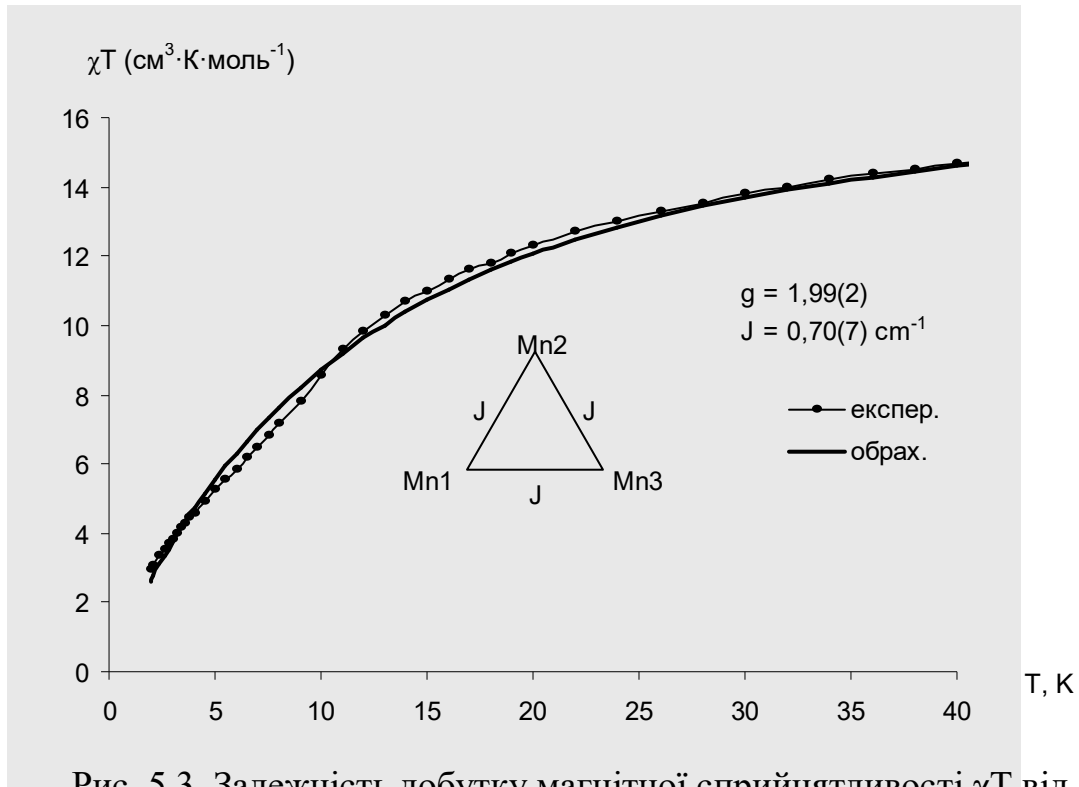


Рис. 5.3. Залежність добутку магнітної сприйнятливості  $\chi T$  від температури для сполуки  $\text{KMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

Найкраще узгодження експериментальних даних з теоретичними в інтервалі температур 4-40 К досягнуто при значенні параметрів  $J=0,70(7) \text{ cm}^{-1}$  та  $g=1,99$  з фактором узгодженості  $R^2=0,995$ . Для подвійного фосфату  $\text{KMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  значення  $\chi T$  в інтервалі 100-300 К майже не змінюється. Нижче температури 100 К зменшення  $\chi T$  більш значне та показує, що між трикутниками мангану існує слабка антиферомагнітна взаємодія.

Як видно з рис. 5.4, для сполук  $\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$  та  $\text{K}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$  (криві (2) та (3)) спостерігається збільшення значень діелектричної сталої з підвищенням температури. Така залежність є досить характерною для іонних провідників, зокрема, зразка полікору (крива (1)). Для складних подвійних фосфатів  $\text{NaMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  та  $\text{KMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  спостерігається аномальна залежність ( $\epsilon$ ) від температури в інтервалі 25-60° С – зменшення діелектричної сталої (криві (4) та (5)). Це явище, можливо, обумовлене слабкою взаємодією парамагнітних центрів у структурі фосфатів типу  $\text{MMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ . З підвищенням температури значення діелектричної

сталі зростають, що свідчить про можливість використання одержаних сполук типу  $M_2MnP_2O_7$  та  $MMn_6(P_3O_{10})(P_2O_7)_2$  як іонних провідників.

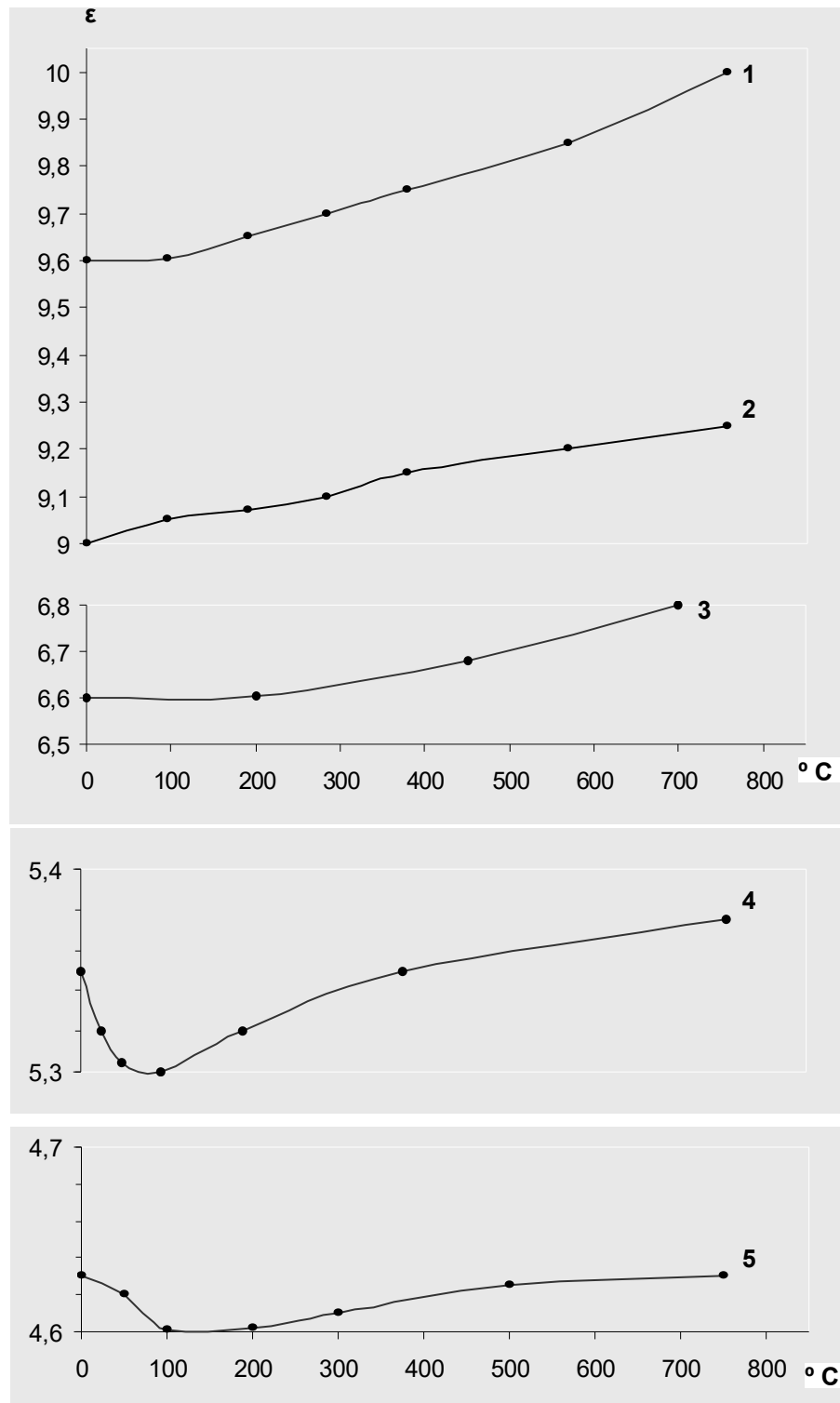


Рис. 5.4. Залежність діелектричної сталі ( $\epsilon$ ) від температури:  
 1 – полікор, 2 –  $Li_2MnP_2O_7$ , 3 –  $K_2MnP_2O_7$ , 4 –  $NaMn_6(P_3O_{10})(P_2O_7)_2$ ,  
 5 –  $KMn_6(P_3O_{10})(P_2O_7)_2$ .

Для деяких одержаних сполук були досліджені залежності питомого опору від температури (рис. 5.5). Аналізуючи одержані дані, можна відмітити, що температура зміни характеру провідності закономірно зростає в ряду фосфатів від  $\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$  до  $\text{K}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ . Наведена закономірність пояснюється тим, що іон літію має значно менший розмір у порівнянні з іоном натрію та калію, і його рухливість в кристалічній решітці проявляється при значно нижчих температурах. Наведені подвійні фосфати типу  $\text{M}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$  характеризуються підвищеною іонною провідністю, зокрема, сполука  $\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ , і можуть бути використані для одержання резистивних матеріалів.

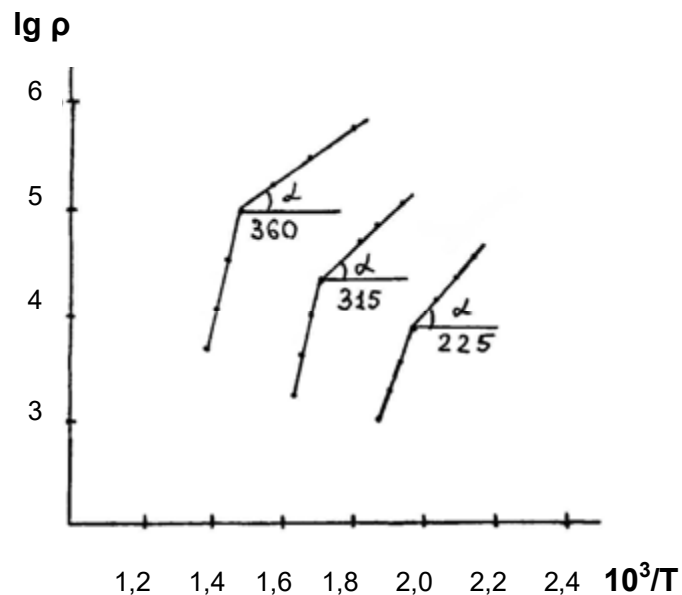


Рис. 5.5. Залежність питомого опору від температури для сполук:

1 –  $\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ ; 2 –  $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ ; 3 –  $\text{K}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$

У роботах [48, 49, 74] описана взаємодія та розчинність оксидів кобальту та нікелю (II) в розплавах систем  $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$  (M– Li, Na, K), встановлено умови утворення подвійних фосфатів лужних і 3d-металів та досліджено їх деякі фізико-хімічні характеристики.

При вивченні впливу фторидів лужних металів на взаємодію та фазоутворення у системах  $M_2O-P_2O_5-NiO-MF$  (де  $M - Li, Na, K$ ) встановлено ряд особливостей. Зокрема, розчинність оксиду нікелю у вказаних системах при концентрації відповідних фторидів  $MF$  (20% мас.) при температурі  $900^\circ C$  зростає від літій- (15,31% мас.) до калійфторидофосфатної (25,0% мас.) системи. Необхідно відмітити, що для безфторидних фосфатних розплавів  $M_2O-P_2O_5-NiO$  характерна обернена закономірність – розчинність  $NiO$  зростає від калій (16,2% мас.) – до літійфосфатної (19,3% мас.) системи. При цьому фторид-іони в розплавах безпосередньо впливають на діапазони мольних співвідношень  $M_2O:P_2O_5$ , в яких утворюються подвійні фосфати.

В табл. 5.2 наведено діапазони утворення конденсованих фосфатів у розплавах систем  $M_2O-P_2O_5-NiO$  та  $M_2O-P_2O_5-NiO-MF$ . Деполімеризація розплавів, яка відбувається завдяки фторидам лужних металів, впливає на склад утворюваних фосфатних сполук. Так, для літійфторидофосфатної системи характерне утворення фосфатів  $Ni(PO_3)_2$ ,  $Li_2Ni_4(PO_4)_2(P_2O_7)$  та  $LiNiPO_4$ , натомість сполука  $Li_2Ni_3(P_2O_7)_2$ , яка кристалізується у безфторидній системі, не ідентифікується.

Як і у вище описаних фторидофосфатних системах, в розплавах  $M_2O-P_2O_5-NiO-MF$  має місце зміщення діапазонів мольних співвідношень  $M_2O:P_2O_5$ , при яких утворюються різні подвійні фосфати. При цьому на області кристалізації фосфатних сполук безпосередньо впливає концентрація відповідних фторидів. Так, у системі  $Na_2O-P_2O_5-NiO-NaF$  (10% мас.) при температурі  $800^\circ C$  ідентифікуються слідувачі фосфати:  $NaNi(PO_3)_3$ ,  $Ni(PO_3)_2$ ,  $Na_2NiP_2O_7$ ,  $Na_4Ni_3(PO_4)_2P_2O_7$  та  $NaNiPO_4$ .

Присутність у розплавах дещо більшої концентрації фториду натрію (20% мас.) призводить до утворення лише двох фосфатних сполук у досить широкому інтервалі мольних співвідношень  $Na_2O:P_2O_5 - Na_2NiP_2O_7$  (від 0,5 до 1,0) та  $NaNiPO_4$  (від 1,0 до 1,6). Подвійний ортофосфат натрію-мангану не утворюється у безфторидній системі.



Дещо схожа взаємодія відбувається і у калійфторидофосфатній системі. При температурі 800 та 900° С у розплавах  $K_2O-P_2O_5-NiO-KF$ , які містять відповідно 10 та 20% (мас.) фториду калію, ідентифікуються лише два складних фосфати:  $K_6Ni_3(PO_3)_4(P_2O_7)_2$  і  $K_2Ni_4(PO_4)_2(P_2O_7)$ . Сполуки кристалізуються у досить широких інтервалах системи (див. табл. 5.2).

Таблиця 5.2

Діапазони утворення подвійних фосфатів у системах  $M_2O-P_2O_5-NiO$  та  $M_2O-P_2O_5-NiO-MF$

Формула сполуки	Мольні співвідношення $M_2O:P_2O_5$		
	Без MF	(10% мас.) MF	(20% мас.) MF
$Ni(PO_3)_2$	0,5-0,83	0,5-0,83	0,5-0,56
$Li_2Ni_4(PO_4)_2P_2O_7$	0,83-1,0	0,83-1,6	0,56-1,1
$Li_2Ni_3(P_2O_7)_2$	1,0-1,5	-	-
$LiNiPO_4$	1,5-1,8	-	1,1-1,7
$NaNi(PO_3)_3$	0,5-0,66	0,5-0,52	-
$Ni(PO_3)_2$	0,56-0,66	0,52-0,58	-
$Ni_2P_2O_7$	0,56-0,83	-	-
$Na_3Ni_2(PO_3)_3P_2O_7$	0,66-0,71	-	-
$Na_2NiP_2O_7$	1,0-1,2	0,58-1,0	0,5-1,0
$Na_4Ni_3(PO_4)_2P_2O_7$	1,2-1,6	1,0-1,5	-
$NaNiPO_4$	-	1,5-1,6	1,0-1,6
$Ni(PO_3)_2$	0,5-0,66	-	-
$K_6Ni_3(PO_3)_4(P_2O_7)_2$	0,66-0,71	0,5-1,0	0,5-1,0
$K_2NiP_2O_7$	0,66-0,71	-	-
$KNi(PO_3)_3$	0,66-0,71	-	-
$KNiPO_4$	0,83-1,0	-	-
$K_2Ni_4(PO_4)_2P_2O_7$	1,1-1,4	1,0-1,7	1,0-1,7

Порівнюючи вміст оксиду нікелю в розплавах систем  $M_2O-P_2O_5-NiO$  та  $M_2O-P_2O_5-NiO-MF$ , необхідно відмітити, що розчинність  $NiO$  у останніх дещо зменшується.

Досліджено вплив фторидів лужних металів на розчинність та фазоутворення у системах  $M_2O-P_2O_5-CoO-MF$  (де  $M - Li, Na, K$ ). При цьому встановлено, що розчинність оксиду кобальту (II) у фосфатних та фторидофосфатних розплавах лужних металів [48] зростає від літій- (27,6% мас.) до калійфосфатної (32,3% мас.) системи.

Для системи  $Li_2O-P_2O_5-CoO-LiF$  характерне утворення декількох подвійних фосфатів:  $Li_4Co_4(PO_3)_8P_2O_7$ ,  $LiCoPO_4$  та  $LiCo_2P_3O_{10}$  (табл. 5.3). Сполука  $LiCo_2P_3O_{10}$  не ідентифікується у системі  $Li_2O-P_2O_5-CoO$ , але кристалізується при наявності фториду літія (20% мас.). Натомість дещо розширюються інтервали утворення сполук  $LiCoPO_4$  (співвідношення  $Li_2O:P_2O_5$  від 0,5 до 1,1) та  $Li_4Co_4(PO_3)_8P_2O_7$  ( $Li_2O:P_2O_5$  від 1,1 до 1,7). Зменшення кількості утворюваних фосфатних сполук спостерігається і в системі  $Na_2O-P_2O_5-CoO-NaF$  (див. табл. 5.3).

У розплавах наведеної системи при концентрації  $NaF$  (10% мас.) утворюються лише три подвійні фосфати:  $Na_4Co_3(PO_4)_2P_2O_7$ ,  $Na_2CoP_2O_7$  та  $Na_6Co(P_2O_7)_2$ . При збільшенні вмісту фториду натрію у системі ідентифікуються лише дві останні сполуки в дещо розширених інтервалах мольних співвідношень  $Na_2O:P_2O_5$ . На відміну від системи  $Na_2O-P_2O_5-CoO$ , в розплавах  $Na_2O-P_2O_5-CoO-NaF$  кристалізується подвійний дифосфат  $Na_2CoP_2O_7$ .

В системі  $K_2O-P_2O_5-CoO-KF$ , як і в безфторидній, утворюються лише дві сполуки: подвійний ортофосфат  $KCoPO_4$  та дифосфат  $K_2CoP_2O_7$  (див. табл. 5.3). В розплавах систем  $M_2O-P_2O_5-CoO-MF$  (де  $M - Na, K$ ) кристалізуються відповідні подвійні дифосфати  $Na_2CoP_2O_7$  та  $K_2CoP_2O_7$ .

Діапазони утворення подвійних фосфатів у системах  $M_2O-P_2O_5-CoO$  та  $M_2O-P_2O_5-CoO-MF$

Формула сполуки	Мольні співвідношення $M_2O:P_2O_5$		
	Без MF	(10% мас.) MF	(20% мас.) MF
$Co(PO_3)_2$	0,5-0,71	-	-
$Li_2Co_4(PO_4)_2P_2O_7$	0,71-0,83	-	-
$Li_2CoP_2O_7$	0,83-1,0	-	-
$Li_4Co_3(PO_4)_2P_2O_7$	1,0-1,15	-	-
$Li_4Co_4(PO_3)_8P_2O_7$	1,15-1,25	1,0-1,7	1,1-1,7
$LiCoPO_4$	1,35-1,45	0,56-1,0	0,5-1,1
$Li_4Co_4(P_2O_7)_3$	1,45-1,55	-	-
$LiCo_2P_3O_{10}$	-	0,5-0,56	-
$NaCo(PO_3)_3$	0,5-0,66	-	-
$NaCo_3(PO_4)P_2O_7$	0,66-0,76	-	-
$Co_2P_2O_7$	0,76-0,96	-	-
$Na_6Co(P_2O_7)_2$	0,96-1,1	0,83-1,6	0,91-1,6
$Na_4Co_3(PO_4)_2P_2O_7$	1,1-1,2	0,66-0,83	-
$NaCoPO_4$	1,2-1,5	-	-
$Na_2CoP_2O_7$	-	0,5-0,66	0,50-0,91
$KCoPO_4$	0,91-1,5	0,91-1,7	0,91-1,7
$K_2Co_3(P_2O_7)_2$	0,5-0,62	-	-
$K_2CoP_2O_7$	-	0,5-0,91	0,5-0,91

**РОЗДІЛ 6**  
**Структурні дослідження подвійних фосфатів лужних металів та**  
**мангану, нікелю і кобальту**

6.1. Рентгеноструктурні дослідження  $\text{LiCo}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$

Монокристали подвійного трифосфату літію та кобальту були одержані при кристалізації гомогенних розплавів системи  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CoO}-\text{LiF}$  в інтервалі мольних співвідношень  $\text{Li}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  0,5-0,56, насичених оксидом кобальту (15,0-17,0 % мас.) в інтервалі температур 850-700° С. Швидкість охолодження розплавів складала 5 град./год.

Для проведення рентгеноструктурного дослідження були відібрані кристали розміром 0,4 x 0,2 x 0,04 мм, що являють собою пластинки фіалково-червоного кольору. Дослідження кристалічної будови фосфату проведено на чотирьохколовому автоматичному дифрактометрі "Siemens P3/PC" в молібденовому випромінюванні з графітовим монохроматором.

Кристали  $\text{LiCo}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$  належать до моноклінної сингонії, пр. гр.  $\text{P}2_1/\text{m}$ . Параметри елементарної решітки уточнені методом найменших квадратів по 32 рефлексах в діапазоні кутів  $16,0^\circ < \theta < 32,0^\circ$ , і дорівнюють:  $a=4,594(9)$ ,  $b=8,453(1)$ ,  $c=8,988(4)$  Å;  $\beta=97,75^\circ$ ,  $Z=2$ ;  $V=345,93(1)$  Å<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{виррах}}=3,626$  г/см<sup>3</sup>.

Інтегральні інтенсивності вимірювали  $2\theta:\theta$  методом в інтервалі кутів  $9,0^\circ < \theta < 50,0^\circ$  із змінною швидкістю сканування 2-28 град./хв. В результаті експерименту одержано 675 рефлексів, (в межах  $-5 \leq h \leq 5$ ,  $0 \leq k \leq 10$ ,  $0 \leq l \leq 10$ ) із яких 632 незалежних. В розшифровці та уточненні структури використовували 632 рефлекси із  $I > 2\delta(I)$ . У масив даних введена поправка на поляризацію та фактор Лоренца. Структура вирішена прямим методом, уточнення проводили повноматричним МНК в анізотропному наближенні для всіх атомів. Остаточне значення фактору розбіжності становить  $R_w=0,0233$ . Позиційні параметри атомів із стандартним відхиленням наведені

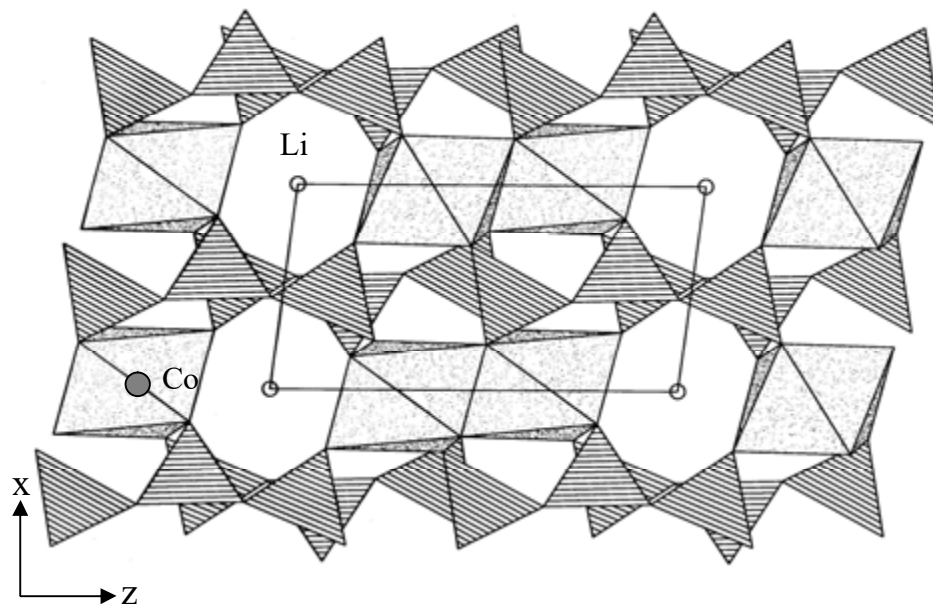
в табл. 6.1. Міжатомні відстані для координаційно-зв'язаних атомів приведені у додатку Б.1.

Таблиця 6.1

Координати атомів ( $\times 10^4$ ) і еквівалентні теплові поправки ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) для структури  $\text{LiCo}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$
Co(1)	10376(1)	671(1)	3347(1)	8(1)
P(1)	6025(2)	2500	5356(1)	6(1)
P(2)	3333(2)	2500	8226(1)	6(1)
P(3)	4620(2)	2500	11435(1)	6(1)
O(1)	7747(3)	991(2)	5160(1)	9(1)
O(2)	2987(4)	2500	4457(2)	10(1)
O(3)	5665(4)	2500	7114(2)	12(1)
O(4)	1602(3)	1001(2)	8139(2)	12(1)
O(5)	5528(4)	2500	9736(2)	8(1)
O(6)	2870(2)	1011(2)	11569(1)	11(1)
O(7)	7609(4)	2500	12385(2)	11(1)
Li(1)	0	0	0	26(1)

Основу структури  $\text{LiCo}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$  складає каркас, утворений трійками з'єднаних вершинами тетраедрів (аніонна група  $[\text{P}_3\text{O}_{10}]$ ), які орієнтовані в напрямку  $[001]$  (рис. 6.1). Аніони об'єднуються спареними через ребра октаедрами  $[\text{CoO}_6]$  в тривимірний каркас.

Рис.6.1. Проекція структури  $\text{LiCo}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$  на площину  $xz$ .

Трифосфатні групи зберігають звичайну місяцеподібну будову. Так, довжина зв'язків P-O<sub>кінц.</sub> складає 1,492(1)-1,523(8) Å, довжина зв'язку P-O<sub>містк.</sub> має значення 1,610(9)-1,636(2) Å при близькості кутів до тетрадричних. Кути при місткових атомах кисню у фрагментах P(2)-O(3)-P(1) та P(2)-O(5)-P(3) значно відрізняються і дорівнюють 142,96° та 126,08° відповідно.

Атоми кобальту в структурі займають одну кристалографічну позицію і знаходяться в деформованому октадричному кисневому оточенні. Сусідні октаедри попарно об'єднуються ребрами O(1)-O(2). Довжина зв'язків Co-O лежить в інтервалі 2,051-2,173 Å, що узгоджується з даними, характерними для шестикоординованого кобальту. Кути O-Co-O в октаедрі [CoO<sub>6</sub>] мають значення від 79,73° до 111,45°.

В координації атомів кобальту беруть участь тільки кінцеві атоми кисню аніонів. Катіони літію заповнюють пустоти між октаедрами і знаходяться в центрах симетрії у вузлах решітки та на серединах ребер *об.* Кожний іон літію знаходиться в пустотах між чотирьох вершин октаедрів [CoO<sub>6</sub>], утворюючи викривлений квадрат [LiO<sub>4</sub>]. Довжини зв'язків Li-O в такому плоскому квадраті рівні 1,989 і 2,094(8) Å, а кути O-Li-O складають 83,02° та 96,98°. Довжина зв'язків Li-O в структурі сполуки LiCo<sub>2</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub> дещо подовжена.

## 6.2. Дослідження структури подвійних дифосфатів типу M<sub>2</sub><sup>I</sup>M<sup>II</sup>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (де M<sup>I</sup> – Li, Na; M<sup>II</sup> – Mn, Co)

При дослідженні взаємодії та розчинності оксидів CoO та Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в розплавах систем M<sub>2</sub><sup>I</sup>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> та M<sub>2</sub><sup>I</sup>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MF (де M<sup>I</sup> – Li, Na) синтезовані слідувачі подвійні дифосфати: Li<sub>2</sub>MnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Na<sub>2</sub>MnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> та Na<sub>2</sub>CoP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Кристалічну будову сполук типу M<sub>2</sub><sup>I</sup>M<sup>II</sup>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> було встановлено методом повного рентгеноструктурного аналізу.

Структура  $\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ , на відміну від двох інших подвійних дифосфатів, належить до моноклінної сингонії, пр. гр.  $P2_1/a$ . Параметри кристалічної решітки дорівнюють:  $a=9,883(2)$ ,  $b=9,800(2)$ ,  $c=11,147(2)$  Å;  $\beta=102,44^\circ$ ;  $Z=6$ ,  $\rho_{\text{виррах}}=2,414$  г/см<sup>3</sup>.

Інтегральні інтенсивності вимірювали  $2\theta:\theta$  методом в інтервалі кутів  $7,48^\circ < 2\theta < 50,10^\circ$  із змінною швидкістю сканування  $2-28^\circ/\text{хв}$ . В результаті рентгеноструктурного дослідження одержано 1625 рефлексів (в інтервалі –  $1 \leq h \leq 11$ ,  $0 \leq k \leq 11$ ,  $0 \leq l \leq 13$ ), з яких для обрахунку використано 1267 незалежних рефлексів із  $I > 2\delta(I)$ . У масив даних введена поправка на поляризацію та фактор Лоренца. Структура вирішена методом важкого атома, уточнення проводили повноматричним МНК в анізотропному наближенні для всіх атомів. Остаточне значення фактору розбіжності  $R_w=0,048$ . Позиційні параметри атомів із стандартним відхиленням наведені в табл.6.2.

На рис. 6.2 зображено проекцію структури  $\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$  на площину  $yz$ . До складу структури входять поліедри мангану двох типів: октаедри  $\text{Mn}(1)\text{O}_6$  та п'ятивершинники  $\text{Mn}(2)\text{O}_5$ , які з'єднуються між собою спільним ребром  $\text{O}(1)-\text{O}(12)$ . Довжина зв'язків  $\text{Mn}-\text{O}$  в октаедрі та п'ятивершиннику лежить в межах  $2,109-2,294$  Å та  $2,113-2,240$  Å відповідно (додаток Б.2).

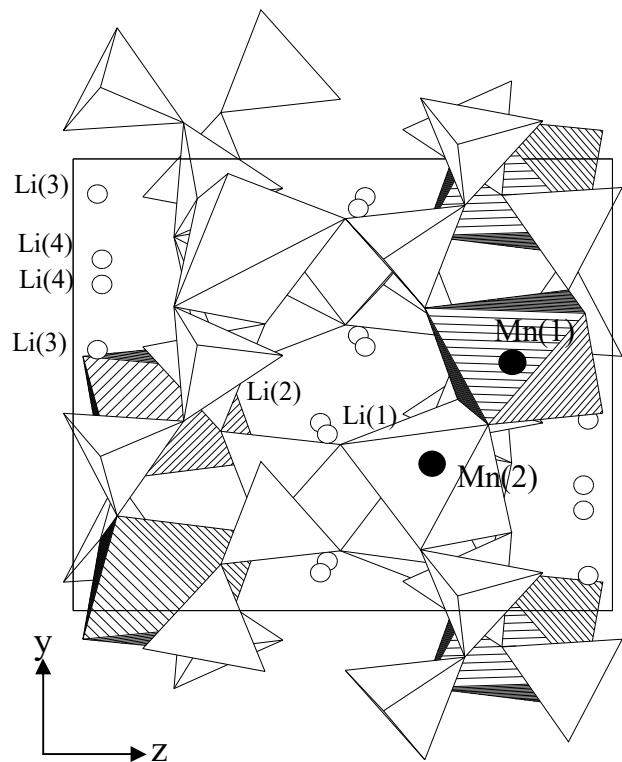


Рис. 6.2. Проекція структури  $\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$  на площину  $yz$ .

Таблиця 6.2

Координати атомів ( $\times 10^4$ ) і еквівалентні теплові поправки ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) для структури  $\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$

<i>Атом</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>
Mn(1)	2989(1)	797(1)	8247(1)	8(1)
Mn(2)	2453(1)	-2134(1)	6786(1)	11(1)
P(1)	5592(1)	-680(1)	7443(1)	6(1)
P(2)	6233(1)	1501(1)	9273(1)	6(1)
P(3)	3815(1)	2964(1)	6085(1)	6(1)
P(4)	4743(1)	5452(1)	7399(1)	7(1)
O(1)	4149(2)	-882(2)	7699(2)	10(1)
O(2)	6632(2)	-1727(2)	8130(2)	11(1)
O(3)	5644(2)	-651(3)	6112(2)	11(1)
O(4)	6126(2)	804(2)	7951(2)	9(1)
O(5)	6864(2)	2096(3)	9184(2)	11(1)
O(6)	4785(2)	1585(2)	9493(2)	10(1)
O(7)	7250(2)	-631(2)	9819(2)	11(1)
O(8)	3185(2)	1699(2)	6520(2)	10(1)
O(9)	5190(2)	2781(3)	5755(2)	12(1)
O(10)	2718(2)	3676(3)	5044(2)	11(1)
O(11)	4053(2)	3971(2)	7260(2)	9(1)
O(12)	6205(2)	-324(2)	7130(2)	9(1)
O(13)	3840(2)	-3652(3)	6462(2)	13(1)
O(14)	4772(2)	5841(3)	8708(2)	13(1)
Li(1)	6542(5)	4160(6)	5415(5)	5(1)
Li(2)	5835(6)	1093(6)	5287(6)	9(1)
Li(3)	3329(8)	5776(8)	9550(7)	29(2)
Li(4)	6108(7)	7222(7)	9465(6)	22(2)

Структура  $\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$  містить дві кристалографічно різні дифосфатні групи  $[\text{P}_2\text{O}_7]$  з мітками P(1)-O(4)-P(2) ( $\angle 131,2^\circ$ ) та P(3)-O(11)-P(4) ( $\angle 128,2^\circ$ ). Довжина зв'язків у мітку P-O-P майже рівна і становить 3,215 Å та 3,213 Å відповідно.

Дві дифосфатні групи  $\text{P}(1)\text{P}(2)\text{O}_7$  та  $\text{P}(3)\text{P}(4)\text{O}_7$  кінцевими атомами кисню стягують поліедри  $\text{Mn}(1)\text{O}_6$  та  $\text{Mn}(2)\text{O}_5$  (див. рис. 6.2.), надаючи жорсткості каркасу структури  $\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ . Цікаво відмітити, що атоми літію в структурі мають різні координаційні числа, відповідно формуючи при цьому



тетраедри Li(2), Li(3) та п'ятивершинники Li(1), Li(4). У структурі  $\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$  в пустотах між поліедрами мангану та фосфору вздовж осі  $ou$  проходять канали, які заповнені поліедрами літію.

Методом рентгеноструктурного аналізу встановлено ізоструктурність подвійних фосфатів  $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$  та  $\text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ . Структури сполук належать до триклинної сингонії, пр. гр. Рї. Позиційні параметри атомів в структурах сполук  $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$  та  $\text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$  наведені в додатках Б.3. та Б.5. Параметри кристалічних решіток синтезованих подвійних дифосфатів наведено у табл. 6.3. Одержані дані рентгеноструктурного аналізу вказаних подвійних дифосфатів відрізняються від літературних [36, 37], в яких наведено параметри кристалічних решіток сполук з нецентросиметричною просторовою групою Р1.

Таблиця 6.3

## Рентгенографічні характеристики подвійних дифосфатів

$\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$	$\text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$
$a=6,549(0) \text{ \AA}$	$a=6,380(1) \text{ \AA}$
$b=9,537(2) \text{ \AA}$	$b=9,371(2) \text{ \AA}$
$c=11,071(2) \text{ \AA}$	$c=10,940(2) \text{ \AA}$
$\alpha=64,62^\circ$	$\alpha=64,65^\circ$
$\beta=79,79^\circ$	$\beta=86,15^\circ$
$\gamma=73,13^\circ$	$\gamma=73,16^\circ$
$V=596,7(2) \text{ \AA}^3$	$V=566,0(2) \text{ \AA}^3$
$Z=2$	$Z=2$
$\rho=3,059 \text{ г/см}^3$	$\rho=3,272 \text{ г/см}^3$

Основу структури  $\text{M}_2\text{M}^{\text{II}}\text{P}_2\text{O}_7$  (де  $\text{M}^{\text{II}}$  – Mn, Co) складає каркас з деформованих октаєдрів  $[\text{M}^{\text{II}}\text{O}_6]$  і дифосфатних груп  $[\text{P}_2\text{O}_7]$ , що їх зв'язують (рис. 6.3.). Кристалографічно нееквівалентні поліедри  $\text{Mn}(1)\text{O}_6$  і  $\text{Mn}(2)\text{O}_6$  попарно об'єднуються через загальний атом кисню  $\text{O}(10)$  (додаток Б.4.). Додаткову міцність цьому угрупованню надають ребра фосфатних тетраєдрів

O(3)-O(1) і O(13)-O(12), які стягують поліедри мангану. Довжина зв'язків Mn-O в октаедрах Mn(1) та Mn(2) лежать в межах 2,126-2,261 Å та 2,061-2,406 Å відповідно. Дещо менша довжина зв'язків між атомами кобальту та кисню спостерігаються у поліедрах [CoO<sub>6</sub>]. Так, у октаедрах Co(1) та Co(2) довжини зв'язків Co-O лежать в інтервалі 2,055-2,165 Å та 2,006-2,310 Å (додаток Б.6.).

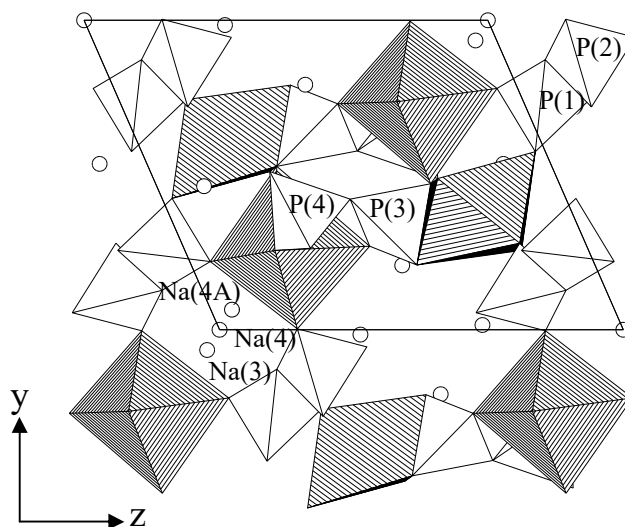


Рис. 6.3. Проекція структури Na<sub>2</sub>M<sup>II</sup>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> на площину yz.

Присутність в структурі сполуки дещо подовженого зв'язку Mn(2)-O(9), можливо, призводить до появи темно-вишневого забарвлення монокристалів Na<sub>2</sub>MnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Очевидно, що для атому Mn(2) більш характерне координаційне число 5, ніж для атому Co(2), що й обумовлює забарвлення сполуки Na<sub>2</sub>MnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

У структурі Na<sub>2</sub>MnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> дві кристалографічно нееквівалентні групи [P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>] містять місткові фрагменти P(1)-O(4)-P(2) (∠ 126,7°) та P(3)-O(11)-P(4) (∠ 132,6°). Довжина зв'язків P(1)-O(4) та P(2)-O(4) у першій дифосфатній групі дорівнює 1,621 Å та 1,636 Å. Довжина зв'язків угруповання P(1)-O(4)-P(2) дещо більша (Δ 0,069 Å) за довжину відповідного місткового фрагменту другої дифосфатної групи й становить 3,267 Å.

Довжина зв'язків Р-О в фосфорнокисневих тетраедрах двох груп  $[P_2O_7]$  лежить у досить широкому інтервалі: 1,495-1,636 Å. При цьому в групі  $P(3)P(4)O_7$  довжина зв'язків Р-О значно коротша, ніж в групі  $P(1)P(2)O_7$ , так як вона знаходиться між поліедрами  $Mn(1)O_6$  та  $Mn(2)O_6$  і стягує їх вздовж осі *oz*.

Аналогічно кристалічній будові подвійного дифосфату мангану у структурі  $Na_2CoP_2O_7$  присутні дві кристалографічно нееквівалентні дифосфатні групи  $P(1)P(2)O_7$  та  $P(3)P(4)O_7$ . Кути, які утворюють атоми фосфору з містковими атомами кисню майже відповідають кутам при місткових фрагментах описаного вище фосфату –  $\angle P(1)-O(4)-P(2)$  ( $125,43^\circ$ ) та  $\angle P(3)-O(11)-P(4)$  ( $132,73^\circ$ ). Довжина зв'язків між відповідними атомами фосфору та кисню в поліедрах  $[PO_4]$  у наведених структурах майже рівні. Це ще раз підкреслює ізоструктурність синтезованих подвійних дифосфатів. Присутність статистично невпорядкованих атомів Na(3), Na(4) та Na(4A) в пустотах структури  $M_2M^{II}P_2O_7$  обумовлює деякі фізичні властивості синтезованих подвійних фосфатів, зокрема, підвищену іонну провідність.

### 6.3. Структурні дослідження $NaMn_6(P_3O_{10})(P_2O_7)_2$ та $KMn_6(P_3O_{10})(P_2O_7)_2$

При дослідженні взаємодії в системах  $M_2O-P_2O_5-Mn_2O_3$  синтезовано два подвійні фосфати типу  $MMn_6P_7O_{24}$  (де М – Na, K). Сполуки  $NaMn_6(P_3O_{10})(P_2O_7)_2$  та  $KMn_6(P_3O_{10})(P_2O_7)_2$  ізоструктурні і містять у своєму складі два різні фосфатні аніони  $P_3O_{10}^{5-}$  та  $P_2O_7^{4-}$ .

Монокристали  $KMn_6P_7O_{24}$  отримано при спонтанній кристалізації розплавів системи  $K_2O-P_2O_5-Mn_2O_3$  з вихідними мольними співвідношеннями  $K_2O:P_2O_5$  0,56-0,66 насичених оксидом мангану (III). Рентгеноструктурне дослідження голчастих кристалів  $KMn_6(P_3O_{10})(P_2O_7)_2$  світло-рожевого кольору розмірами 0,3x0,2x0,1 мм виконано на чотирьохколовому дифрактометрі "Siemens P3/PC" ( $Mo$ ,  $K_\alpha$ -випромінювання, графітовий

монокроматор). Розшифровка і уточнення структури виконані з застосуванням комплексу програм "SHELX-97" [193].

Кристали  $\text{KMn}_6\text{P}_7\text{O}_{24}$  належать до моноклінної сингонії, пр.гр.  $\text{P}2_1/\text{m}$ . Параметри елементарної комірки (табл. 6.4) уточнені методом МНК по 24 рефлексах в діапазоні кутів  $24,0^\circ \leq \theta \leq 40,0^\circ$ . Інтегральні інтенсивності виміряні  $2\theta:\theta$  методом в інтервалі кутів  $3,05^\circ \leq \theta \leq 50,07^\circ$  при швидкості сканування 2-29 град/хв. В результаті експерименту отримано 5515 рефлексів (в межах  $-7 \leq h \leq 0$ ;  $-37 \leq k \leq 37$ ;  $-8 \leq l \leq 9$ ), з яких для розрахунків використано 2587 незалежних з  $I > 2\delta$  (I). В масив даних було введено поправку на фактор Лоренца, приведена емпірична корекція на поглинання.

Таблиця 6.4

## Рентгенографічні характеристики подвійних фосфатів

$\text{KMn}_6\text{P}_7\text{O}_{24}$	$\text{NaMn}_6\text{P}_7\text{O}_{24}$
$a=5,358(4) \text{ \AA}$	$a=5,350(6) \text{ \AA}$
$b=26,697(4) \text{ \AA}$	$b=26,643(5) \text{ \AA}$
$c=6,575(9) \text{ \AA}$	$c=6,566(1) \text{ \AA}$
$\beta=107,22^\circ$	$\beta=107,25^\circ$
$V=898,5(3) \text{ \AA}^3$	$V=893,8(3) \text{ \AA}^3$
$Z=2$	$Z=2$
$\rho=3,584 \text{ г/см}^3$	$\rho=3,542 \text{ г/см}^3$

Розрахунок структури  $\text{KMn}_6\text{P}_7\text{O}_{24}$  виконано в анізотропному наближенні теплових параметрів для всіх атомів. Остаточне значення фактору розбіжності становить  $R_w=0,0494$ . Позиційні параметри атомів зі стандартними відхиленнями наведені у табл. 6.5.

Міжатомні відстані в координаційних поліедрах структури  $\text{KMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  наведені у додатку Б.7. В основі структури  $\text{MMn}_6\text{P}_7\text{O}_{24}$  (де М – Na, K) лежить тривимірний каркас, побудований з ланцюжків октаедрів  $[\text{MnO}_6]$ , які з'єднані ребрами, та тетраедрів  $[\text{PO}_4]$ , об'єднаних в  $[\text{P}_3\text{O}_{10}]$  та  $[\text{P}_2\text{O}_7]$  групи. У порожнинах каркасу знаходяться атоми калію.

В структурі  $\text{KMn}_6\text{P}_7\text{O}_{24}$  присутні три кристалографічно різні атоми мангану, які утворюють деформовані октаедри  $[\text{MnO}_6]$ . Розрахована відносна величина ступеня деформації поліедрів мангану за формулою:

$$V = \frac{1}{6} \left( \frac{R_0 - R_c}{R_c} \right)^2,$$

де  $R_0$  – довжина зв'язків Mn-O в октаедрі;  $R_c$  – середня довжина зв'язку Mn-O в поліедрі  $\text{MnO}_6$ . Для поліедрів Mn(1), Mn(2) та Mn(3) відносна величина деформації становить відповідно  $2,57 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,03 \cdot 10^{-4}$ ;  $4,33 \cdot 10^{-4}$  і показує, на скільки відрізняються октаедри мангану між собою.

Таблиця 6.5

Координати атомів ( $\times 10^4$ ) і еквівалентні теплові поправки ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) для структури  $\text{KMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$
Mn(1)	3811(1)	6832(1)	7198(1)	6(1)
Mn(2)	-2922(1)	5979(1)	10853(1)	6(1)
Mn(3)	3145(1)	5445(1)	3142(1)	7(1)
K(1)	-2194(1)	7500	3714(1)	17(1)
P(1)	-1824(1)	6093(1)	6168(1)	4(1)
P(2)	2087(1)	5243(1)	7949(1)	3(1)
P(3)	-398(1)	7500	9044(1)	3(1)
P(4)	2484(1)	6681(1)	11902(1)	4(1)
O(1)	162(3)	6483(1)	6159(2)	14(1)
O(2)	-3448(3)	6223(1)	7650(2)	7(1)
O(3)	-3574(3)	5956(1)	3956(2)	7(1)
O(4)	-460(3)	5575(1)	7071(2)	15(1)
O(5)	3700(3)	5481(1)	10015(2)	7(1)
O(6)	3573(3)	5217(1)	6315(2)	9(1)
O(7)	891(3)	4741(1)	8258(2)	7(1)
O(8)	-3238(4)	7500	7809(3)	8(1)
O(9)	1536(4)	7500	7786(3)	6(1)
O(10)	38(3)	7036(1)	10572(2)	8(1)
O(11)	3611(3)	6946(1)	13979(2)	9(1)
O(12)	4383(3)	6664(1)	10574(2)	7(1)
O(13)	1099(3)	6194(1)	12010(2)	7(1)

Поліедри  $[\text{MnO}_6]$ , в деформованому октаедричному оточенні кінцевих атомів кисню фосфатних аніонів, через ребра (див. додаток Б.7.) з'єднуються в нескінченні "хвилеподібні" ланцюжки, які проходять через елементарну решітку вздовж осі  $ou$  (рис. 6.4.).

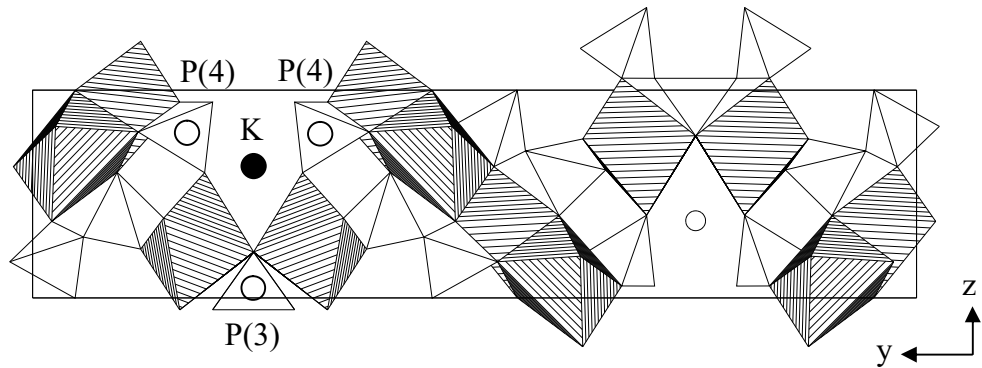


Рис.6.4. Проекція структури  $\text{KMn}_6\text{P}_7\text{O}_{24}$  на площину  $yz$ .

На рис. 6.5 наведена елементарна ланка поліедрів  $[\text{MnO}_6]$  в структурі  $\text{NaMn}_6\text{P}_7\text{O}_{24}$ . Октаедри  $\text{Mn}(1)$  і  $\text{Mn}(2)$  в структурі  $\text{MMn}_6\text{P}_7\text{O}_{24}$  з'єднуються через ребро  $\text{O}(2)\text{-O}(12)$ , яке утворене екваторіальними атомами кисню; тоді як поліедри  $\text{Mn}(2)$  і  $\text{Mn}(3)$  з'єднуються через ребро  $\text{O}(5)\text{-O}(3)$ , утворене екваторіальним і аксіальним атомами кисню.

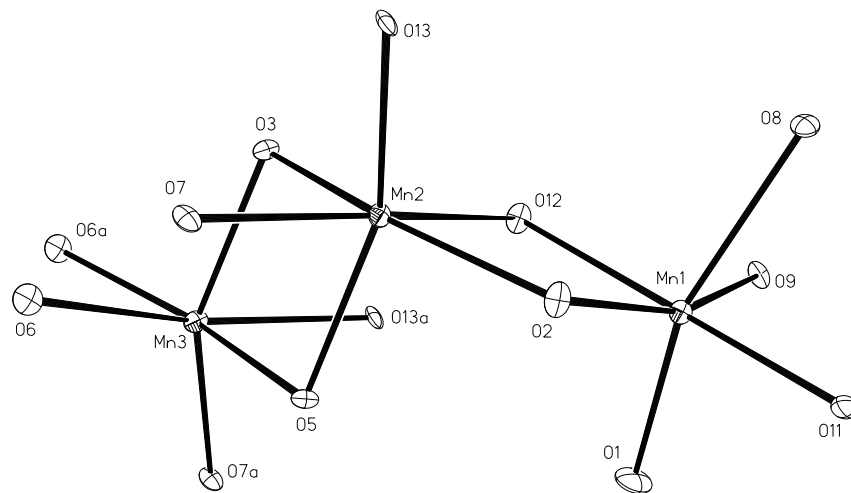


Рис.6.5. Структурна ланка октаедрів  $[\text{MnO}_6]$  в структурі  $\text{MMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  (де  $M - \text{Na}, \text{K}$ ).

Через елементарну решітку проходять два "хвилеподібних" ланцюжки з періодом повторюваності рівним 12 октаедрам  $[\text{MnO}_6]$  (рис. 6.6.).

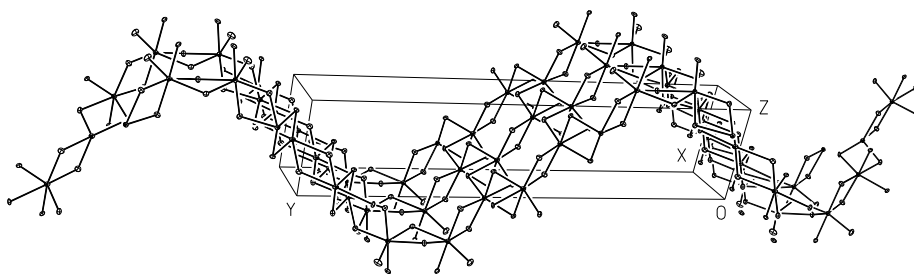


Рис. 6.6. "Хвиля" із октаедрів  $[\text{MnO}_6]$  в структурі  $\text{MMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  (де М – Na, K).

Дискретні аніони  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$  містять два структурно різні атоми фосфору – атом P(3) розташований в площині симетрії, а атом P(4) поза нею. Тетраedr P(3)O<sub>4</sub> менш деформований і характеризується незначним відхиленням довжини зв'язків P(3)-O(8) та P(3)-O(10) (див. додаток Б.7.). Тетраedr P(4)O<sub>4</sub> має дещо більше спотворення, так як характеризується значним розбігом довжини зв'язків P(4)-O(10) та P(4)-O(11), що складає близько 10% від середньої довжини зв'язку P-O. Тетраедри  $[\text{PO}_4]$  об'єднуються через зв'язуючі атоми O(10) і O'(10) в симетричний аніон  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ , який характеризується кутом P(3)-O(10)-P(4) рівним 137,70°.

Два фосфатні тетраедри P(1)O<sub>4</sub> та P(2)O<sub>4</sub> з'єднуються через атом оксигену O(4) в групу  $[\text{P}_2\text{O}_7]$ , яка характеризується дещо подовженими, практично однаковими довжинами зв'язків P-O до зв'язуючого атома і незначною різницею у довжині зв'язків до протилежних атомів оксигену P(1)-O(1) і P(2)-O(7) – 1,490 та 1,525(6) Å відповідно. Аніонна група  $[\text{P}_2\text{O}_7]$  утворена майже правильними тетраедрами  $[\text{PO}_4]$  і характеризується кутом P(1)-O(4)-P(2) рівним 150,52°.

Найближче оточення атомів Na та K складається з шести кінцевих атомів оксигену двох груп  $[\text{P}_3\text{O}_{10}]$ , орієнтованих симетрично відносно площини симетрії. Але на дещо більших відстанях (близько 3,2 Å)

знаходяться ще чотири атоми кисню, які також можна віднести до координаційного поліедру атомів лужних металів. Таким чином, координаційне число лужного металу в структурі  $\text{MMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  рівне 10.

Ізоструктурність складних подвійних фосфатів  $\text{NaMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  та  $\text{KMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  також підтверджується ІЧ-спектроскопічними дослідженнями (див. табл. 3.4 і табл. 3.6).

#### 6.4. Рентгеноструктурні дослідження поліфосфатів $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$ та $\text{NaMn}(\text{PO}_3)_3$

Кристалічну будову нового подвійного тетраметафосфату  $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$  було встановлено методом рентгеноструктурного аналізу. Кристали подвійного фосфату  $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$  в досліджуваних розплавах системи  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Mn}_2\text{O}_3$  одержано вперше.

Рентгеноструктурне дослідження білих кристалів ромбічного габітусу розмірами  $0,2 \times 0,019 \times 0,2$  мм проведено на дифрактометрі "Siemens P3/PC" в молібденовому випромінюванні з графітовим монохроматором. Структура  $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$  належить до орторомбічної сингонії, пр. гр.  $\text{Pnma}$ , параметри кристалічної решітки дорівнюють:  $a=9,268(1)$ ,  $b=9,421(1)$ ,  $c=10,088(1)$  Å,  $V=880,9$  Å<sup>3</sup>,  $Z=4$ ,  $\rho_{\text{виррах.}}=2,901$  г/см<sup>3</sup>.

В результаті експерименту одержано 835 рефлексів (в межах  $0 \leq h \leq 11$ ;  $0 \leq k \leq 11$ ;  $-12 \leq l \leq 0$ ), з яких для розрахунків використано 696 незалежних рефлексів з  $F > 4\delta$  (I). Інтегральні інтенсивності вимірювали  $2\theta:\theta$  методом в інтервалі кутів  $5,92^\circ \leq \theta \leq 50,92^\circ$  при швидкості сканування 2-18 град/хв. Параметри кристалічної решітки уточнені по 64 рефлексах у діапазоні кутів  $18,0^\circ \leq \theta \leq 36,0^\circ$ .

У масив даних було введено поправку на фактор Лоренца та приведена емпірична корекція на поглинання. Розрахунок структури  $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$  виконано у анізотропному наближенні теплових параметрів для всіх атомів.



Остаточне значення фактору розбіжності становить  $R_w=0,0676$ . Позиційні параметри атомів з стандартними відхиленнями наведені у табл. 6.6.

Таблиця 6.6

Координати атомів ( $\times 10^4$ ) і еквівалентні теплові поправки ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) для структури  $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$
Mn(1)	9876(1)	7500	3031(1)	9(1)
P(1)	6946(1)	7500	6070(1)	8(1)
P(2)	7078(1)	9625(1)	3896(1)	8(1)
P(3)	7270(1)	12500	5157(1)	7(1)
O(1)	8501(3)	7500	6252(3)	15(1)
O(2)	5997(3)	7500	7234(3)	12(1)
O(3)	6481(2)	8835(2)	5177(2)	20(1)
O(4)	8648(2)	9404(2)	3796(2)	12(1)
O(5)	6166(2)	9276(2)	2741(2)	16(1)
O(6)	6725(2)	11236(2)	4233(2)	13(1)
O(7)	6466(3)	12500	6397(3)	18(1)
O(8)	8857(3)	12500	5201(3)	13(1)
Li(1)	9970(6)	8962(7)	6678(7)	32(2)

На рис. 6.7 зображена проекція структури  $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$  на площину  $xu$ . Структура подвійного тетраметафосфату складається з майже правильних октаедрів  $[\text{MnO}_6]$  та тетраедрів  $[\text{PO}_4]$ . Три структурно різні фосфорнокисневі тетраедри зв'язані в поліфосфатні ланцюжки  $(\text{PO}_3)_\infty^{n-}$ , які проходять вздовж напрямку  $ob$  і розділяють ряди октаедрів  $[\text{MnO}_6]$ . Таким чином, вздовж напрямку  $ob$  в структурі  $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$  по чергово проходять ряди октаедрів та ланцюжків  $(\text{PO}_3)_\infty^{n-}$ .

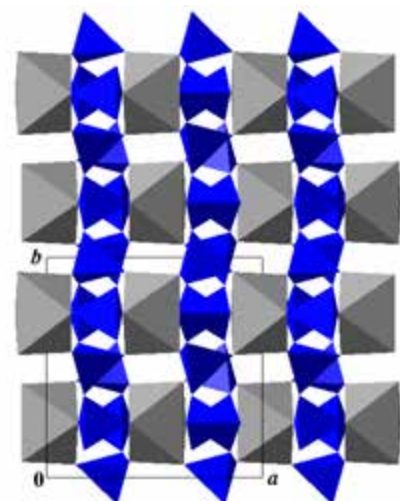


Рис. 6.7. Проекція структури  $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$  на площину  $xu$ .

Поліедри  $[\text{MnO}_6]$  мають по два однакових зв'язки Mn-O(4) та Mn-O(5) довжиною 2,261  $\text{\AA}$  і 2,198  $\text{\AA}$  відповідно (додаток Б.8.). Всі атоми кисню октаедрів  $[\text{MnO}_6]$  мають контакти з

чотирма тетраедрами P(2)O<sub>4</sub> через атоми O(5) і O(4), з поліедрами P(1)O<sub>4</sub> та P(3)O<sub>4</sub> через атоми O(7) та O(8) відповідно. Таке поєднання структурних фрагментів призводить до "стягування" октаедрів поліфосфатними ланцюжками з тетраедрів [PO<sub>4</sub>], внаслідок чого формується жорсткий каркас структури Li<sub>2</sub>Mn(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.

В двох вісімкоподібних пустотах між тетраедрами [PO<sub>4</sub>] симетрично розміщені чотири поліедри літію. В структурі Li<sub>2</sub>Mn(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> атоми літію займають одну кристалографічну позицію і поєднуються між собою спільною гранню, утвореною атомами O(8), O(2) та O(1) (рис. 6.8.). Два поліедри літію розміщені між двома поліфосфатними ланцюжками, які складаються з тетраедрів P(2)O<sub>4</sub> та P(3)O<sub>4</sub>. Таким чином, поліфосфатні ланцюжки "затискають" між собою п'ятивершинники [LiO<sub>5</sub>]. В поліедрах літію чотири зв'язки Li-O лежать в межах 1,983-2,239 Å, а п'ятий зв'язок Li-O(8) дещо подовжений – довжина 2,583 Å. Це дає підстави стверджувати, що координаційне число атомів літію рівне 5.

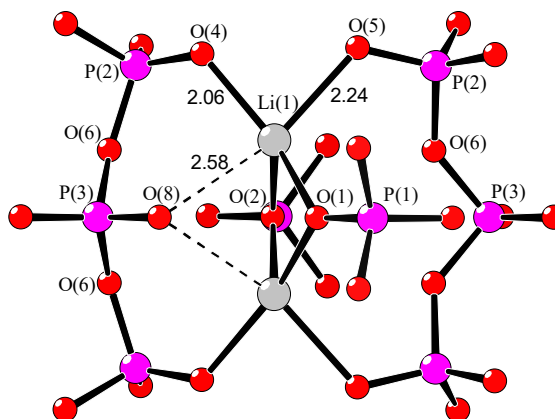


Рис. 6.8. Координаційне оточення атомів літію в структурі Li<sub>2</sub>Mn(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.

Кристалічна структура подвійного поліфосфату NaMn(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, як і попередня, в своєму складі містить ланцюжки з фосфорнокисневих тетраедрів [PO<sub>4</sub>]. Структура сполука відноситься до орторомбічної сингонії, пр. гр. P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>, і має параметри кристалічної решітки: a=14,446(2), b=14,463(2), c=14,522(3) Å, V=3034 Å<sup>3</sup>, Z=16, ρ<sub>виррах</sub>=2,757 г/см<sup>3</sup>.

В результаті рентгеноструктурного дослідження одержано 3018 рефлексів, з яких 2113 рефлекси з  $F > 4\delta$  ( $F$ ). Інтегральні інтенсивності вимірювали  $2\theta:\theta$  методом в інтервалі кутів  $4,88^\circ \leq 2\theta \leq 50,14^\circ$  при швидкості сканування 2-28 град/хв. Остаточне значення фактору розбіжності становить  $R_w=0,0547$ . Параметри кристалічної решітки уточнені по 36 рефлексах у діапазоні кутів  $16,0^\circ \leq \theta \leq 32,0^\circ$ . Координати атомів і теплові параметри в структурі  $\text{NaMn}(\text{PO}_3)_3$  наведені у додатку Б.9.

Структура  $\text{NaMn}(\text{PO}_3)_3$  каркасна і побудована з октаедрів  $[\text{MnO}_6]$  і  $[\text{NaO}_6]$  та нескінченних поліфосфатних ланцюжків  $(\text{PO}_3)_\infty^-$  (рис. 6.9). Поліфосфатні ланцюжки мають надзвичайно великий період повторюваності з 24 тетраедрів  $[\text{PO}_4]$  і направлені вздовж  $[100]$  навколо гвинтової осі  $2_1$ .

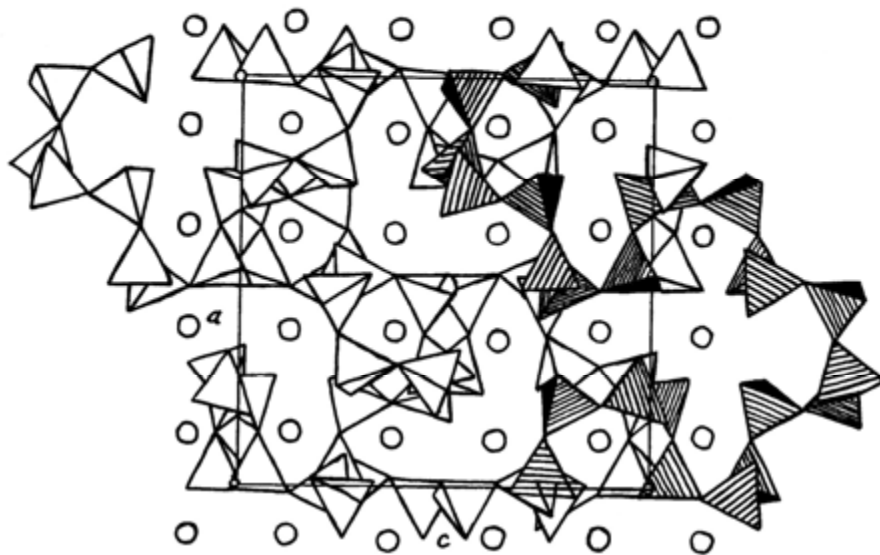


Рис. 6.9. Проекція структури  $\text{NaMn}(\text{PO}_3)_3$  на площину  $xz$ .

Атоми мангану оточені кінцевими атомами кисню тетраедрів  $[\text{PO}_4]$ . Довжина зв'язків  $\text{Mn-O}$  та  $\text{Na-O}$  в октаедрах  $[\text{MnO}_6]$  і  $[\text{NaO}_6]$  наведені у додатку Б.10.

6.5. Структурні дослідження  $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ 

При дослідженні взаємодії в системі  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{NaF}$  (10% мас.) в розплавах у діапазоні мольних співвідношень  $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  від 0,52-0,76 (насичених оксидом мангану (III) 25,0-32,0% мас.) в інтервалі температур 960-880° С було вперше одержано монокристали сполуки  $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ .

Рентгеноструктурне дослідження світло-коричневих пластинчастих кристалів розмірами 0,2x0,5x0,3 мм проведено на чотирьохколовому дифрактометрі "Enraf-Nonius CAD 4" ( $\text{Mo}$ ,  $\text{K}_\alpha$ -випромінювання, графітовий монохроматор). Кристали  $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  належать до триклинної сингонії, пр. гр.  $\bar{P}$ , параметри елементарної решітки рівні:  $a=5,359(3)$ ,  $b=6,563(0)$ ,  $c=16,299(3)$  Å,  $\alpha=81,28^\circ$ ,  $\beta=82,69^\circ$ ,  $\gamma=72,43^\circ$ ,  $V=538,23$  Å<sup>3</sup>,  $Z=4$ ,  $\rho_{\text{виррах.}}=3,447$  г/см<sup>3</sup>.

Інтегральні інтенсивності виміряні  $2\theta:\theta$  методом в інтервалі кутів  $2,54^\circ \leq 2\theta \leq 55,05^\circ$  при швидкості сканування 2-18 град/хв. В результаті експерименту одержано 2019 рефлексів (в межах  $-6 \leq h \leq 0$ ,  $-7 \leq k \leq 7$ ,  $-19 \leq l \leq 19$ ), з яких для розрахунків використано 1819 незалежних з  $I > 2\delta(I)$ .

У масив даних введено поправку на фактор Лоренца, приведена експериментальна корекція на поглинання. Параметри елементарної решітки уточнені повноматричним методом найменших квадратів по 20 рефлексах в діапазоні кутів  $14^\circ \leq \theta \leq 24^\circ$ . Розрахунок структури виконано в анізотропному наближенні теплових параметрів для всіх атомів. Остаточне значення фактору розбіжності становить  $R_w=0,0693$ . Позиційні параметри атомів зі стандартними відхиленнями наведені у табл. 6.7.

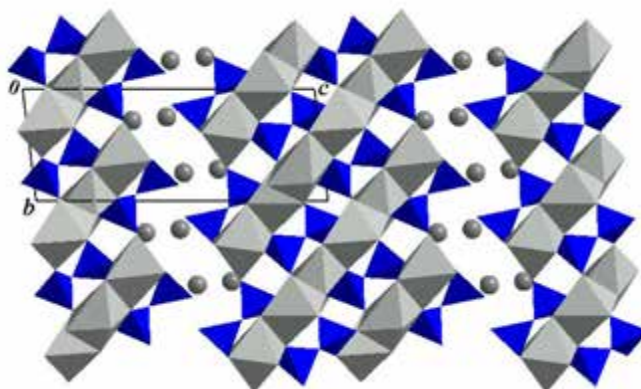


Рис. 6.10. Проекція структури  $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  на площину уз.

На рис. 6.10 зображена загальна проекція структури  $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  на площину  $yz$ . Структура складається з нескінченних ланцюжків з деформованих октаєдрів  $[\text{MnO}_6]$ , які проходять вздовж напрямку. Дифосфатні групи з тетраєдрів  $[\text{PO}_4]$  розділяють ланцюжки  $[\text{MnO}_6]$  і теж орієнтовані вздовж напрямку  $ob$ . Попарно з'єднані пентагональні біпіраміди натрію розділяють "блоки" з полієдрів мангану та фосфору, заповнюючи канали вздовж осі  $ou$ .

Таблиця 6.7

Координати атомів ( $\times 10^4$ ) і еквівалентні теплові поправки ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) для структури  $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

<i>Атом</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>
Mn(1)	5306(1)	6283(1)	3077(1)	10(1)
Mn(2)	2534(1)	10320(1)	1639(1)	10(1)
Mn(3)	6718(1)	12904(1)	775(1)	13(1)
Na(1)	5850(3)	2514(3)	4821(1)	25(1)
Na(2)	1115(3)	12832(3)	3626(1)	23(1)
P(1)	11335(2)	5632(1)	1783(1)	8(1)
P(2)	7854(2)	7836(1)	391(1)	7(1)
P(3)	9316(2)	7500(1)	4209(1)	9(1)
P(4)	6848(2)	10925(1)	2858(1)	8(1)
O(1)	13194(5)	3462(4)	1592(2)	10(1)
O(2)	12864(5)	7016(4)	2043(2)	12(1)
O(3)	9070(5)	5410(4)	2383(2)	17(1)
O(4)	10375(5)	6813(4)	907(2)	16(1)
O(5)	6411(5)	6178(4)	375(2)	14(1)
O(6)	9180(5)	8428(4)	-457(2)	11(1)
O(7)	6146(5)	9772(4)	803(2)	10(1)
O(8)	8240(5)	8583(4)	4987(2)	18(1)
O(9)	12243(5)	6408(4)	4145(2)	15(1)
O(10)	7725(5)	6053(4)	4063(2)	15(1)
O(11)	9061(5)	9403(4)	3432(2)	14(1)
O(12)	5623(5)	12879(4)	3322(2)	14(1)
O(13)	8401(5)	11358(4)	2041(2)	10(1)
O(14)	4809(5)	9760(4)	2796(2)	12(1)

Структура  $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  містить три кристалографічно нееквівалентні октаєдри мангану, які мають дещо деформовану форму. Довжина зв'язків

між атомами мангану та кисню в поліедрах  $[\text{MnO}_6]$  лежить в межах:  $\text{Mn}(1)\text{-O}$  (2,144-2,229 Å),  $\text{Mn}(2)\text{-O}$  (2,129-2,229 Å) та  $\text{Mn}(3)\text{-O}$  (2,111-2,321 Å) (додаток Б.11.).

Октаедри  $\text{Mn}(1)$  і  $\text{Mn}(2)$  з'єднуються ребрами  $\text{O}(2)\text{-O}(14)$ , поліедри  $\text{Mn}(2)$  та  $\text{Mn}(3)$  об'єднуються спільними ребрами  $\text{O}(6)\text{-O}(13)$ . При цьому спостерігається значний "зсув" поліедру  $\text{Mn}(2)\text{O}_6$  на  $\text{Mn}(3)\text{O}_6$ , який відображається на відстанях між атомами 3d-металу –  $\text{Mn}(1)\text{-Mn}(2) \sim 3,4$  Å, а  $\text{Mn}(2)\text{-Mn}(3) \sim 3,26$  Å. За рахунок такого зсуву відбувається "загин" ланки з трьох октаедрів, повторювання якої в структурі призводить до утворення нескінченних ланцюжків вздовж напрямку *ob*. Різний ступінь деформованості поліедрів мангану підкреслюють кути, утворені аксіальними атомами кисню та центральним атомом октаедру:  $\angle\text{O}(2)\text{-Mn}(1)\text{-O}(9) = 159,53^\circ$ ,  $\angle\text{O}(6)\text{-Mn}(2)\text{-O}(14) = 164,64^\circ$  і  $\angle\text{O}(5)\text{-Mn}(3)\text{-O}(13) = 119,10^\circ$ .

До складу структури  $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  входять дві кристалографічно різні дифосфатні групи  $[\text{P}_2\text{O}_7]$ , які складаються з фосфорнокисневих тетраедрів  $[\text{PO}_4]$ , безпосередньо з'єднаних загальними вершинними атомами  $\text{O}(4)$  і  $\text{O}(11)$ . Кути при місткових атомах кисню в групах  $[\text{P}_2\text{O}_7]$  різно-розвернуті і становлять:  $\text{P}(1)\text{-O}(4)\text{-P}(2) = 144,07^\circ$  та  $\text{P}(3)\text{-O}(11)\text{-P}(4) = 138,33^\circ$  (рис. 6.11.). При цьому середня довжина зв'язку  $\text{P-O}$  в першому містку рівна 1,592 Å, а в другому – 1,613 Å. Очевидно, що збільшення довжини зв'язків  $\text{P-O}$  у фрагменті  $\text{P}(3)\text{-O}(11)\text{-P}(4)$  обумовлене участю атомів  $\text{O}(8)$  та  $\text{O}(12)$  в координації до атомів  $\text{Na}(1)$  та  $\text{Na}(2)$  відповідно.

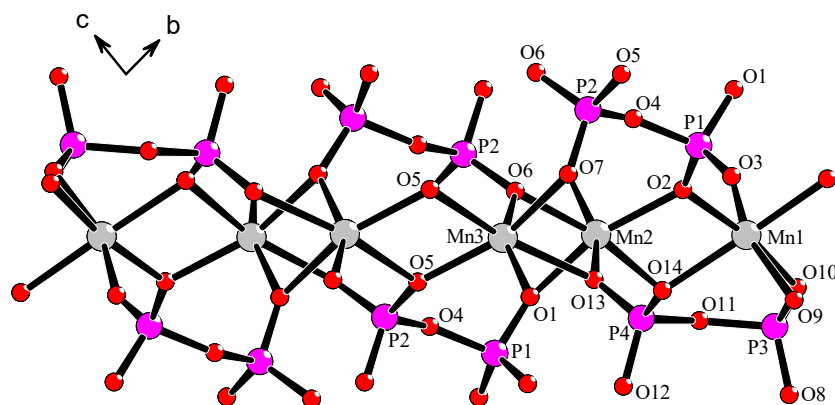


Рис. 6.11. Координаційне оточення атомів в структурі  $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ .

Між структурними блоками з поліедрів  $[\text{MnO}_6]$  та  $[\text{PO}_4]$  вздовж осі  $ou$  проходять канали, які заповнені поліедрами натрію (див. рис. 6.10.). Катіони натрію знаходяться поблизу площини  $z=1/2$  і утворюють викривлені пентагональні біпіраміди, в вершинах яких знаходяться атоми кисню. Попарно з'єднані біпіраміди  $[\text{NaO}_7]$  заповнюють канали в структурі  $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  вздовж напрямку  $ob$  (рис. 6.12.).

Цікаво відмітити, що в координації до атомів лужного металу бере участь лише один атом кисню октаедру  $\text{Mn}(1)\text{O}_6$ . Поліедр  $\text{Na}(1)\text{O}_7$  досить викривлений – кут між аксіальними атомами кисню  $\angle\text{O}(9)\text{-Na}(1)\text{-O}(8)$  рівний  $156,96^\circ$ . При цьому довжина зв'язків між атомами  $\text{Na}(1)\text{-O}(9)$  і  $\text{Na}(1)\text{-O}(8)$  дещо відрізняється і становить 2,862 та 2,470 Å відповідно. Екваторіальні атоми кисню утворюють викривлений п'ятикутник. Довжина зв'язків  $\text{Na}(1)\text{-O}$  в пентагональній біпіраміді  $[\text{NaO}_7]$  лежить в межах 2,370-2,862 Å.

Поліедр  $\text{Na}(2)\text{O}_7$  менш деформований – довжина зв'язків у фрагменті  $\text{O}(11)\text{-Na}(2)\text{-O}(9)$  (кут рівний  $166,43^\circ$ ) однакова і становить 2,859 Å. Пентагональні біпіраміди  $\text{Na}(1)\text{O}_7$  та  $\text{Na}(2)\text{O}_7$  об'єднуються за рахунок спільної грані, утвореної атомами  $\text{O}(9)\text{-O}(12)\text{-O}(8)$ . Таке з'єднання надає додаткової міцності структурі подвійного фосфату  $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ .

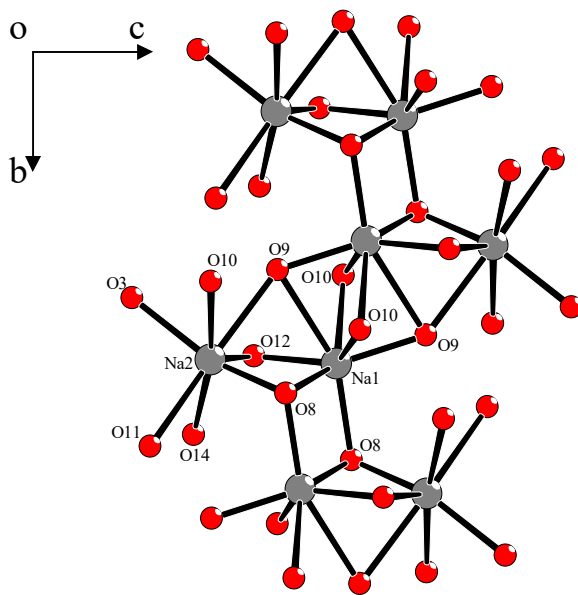


Рис. 6.12. Оточення атомів натрію в структурі  $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

## РОЗДІЛ 7

### Синтез подвійних фосфатів лужних металів та мангану при використанні нітратів лужних металів

Синтез та дослідження подвійних фосфатів мангану (III) є перспективним напрямком досліджень для одержання ряду сполук з цінними електрофізичними, магнітними, нелінійно-оптичними та суперіонними властивостями [1-5, 93, 114].

Відомі різні методи одержання подвійних фосфатів мангану (III): 1) твердофазний синтез, виходячи із сполук мангану та окисників; 2) взаємодія солей лужних металів та  $MnO_2$  з розплавами ПФК (поліфосфатних кислот); 3) синтез при використанні нітратної кислоти у ролі окисника. Останній метод використовували для одержання складних подвійних фосфатів мангану з різними ступенями окиснення та сполук, які містять у своєму складі, крім лужного, два полівалентні 3d-метали. Переважна більшість способів синтезу фосфатних сполук мангану (III) зводиться до "стабілізації" тривалентного мангану при використанні окисників ( $HNO_3$ ) та сполук мангану (IV).

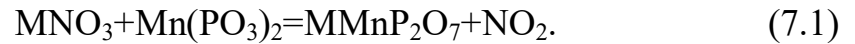
В даній роботі застосований спосіб синтезу подвійних фосфатів мангану (III) при безпосередньому окисненні нітратами лужних металів фосфатних сполук мангану (II).

#### 7.1. Твердофазний синтез подвійних фосфатів в системах $Mn(PO_3)_2-MnO_3$ (де M – Li, Na, K).

При проведенні попередніх досліджень нами показано можливість утворення подвійних фосфатів мангану (III) шляхом твердофазної взаємодії. Для цього досліджено взаємодію еквімольних сумішей вихідних речовин за реакцією (7.1) методом термогравіметричного аналізу на дериватографі "Q-1500".



Синтез подвійних фосфатів лужних металів та мангану проводили, використовуючи методику твердофазного синтезу за схемою реакції:



З аналізу кривих TG та DTA (рис. 7.1) можна зробити висновок, що взаємодія за запропонованою схемою реакції проходить майже повністю.

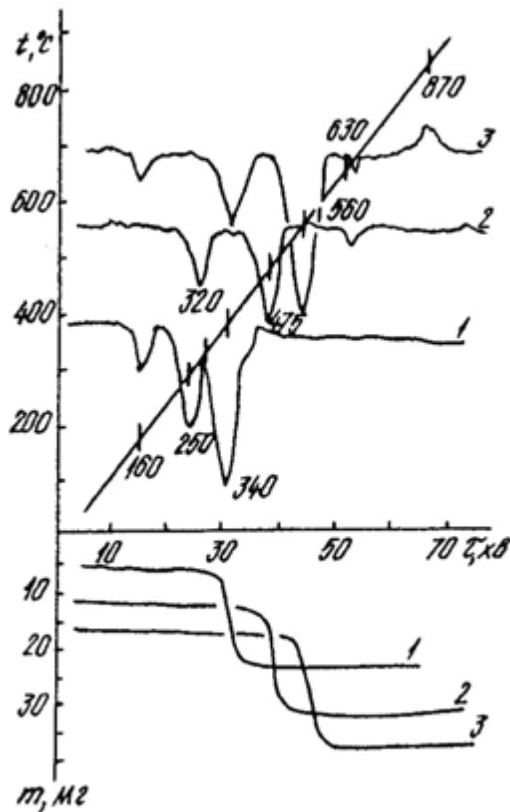


Рис. 7.1. Дериватограми сумішей:  
1 –  $\text{LiNO}_3\text{-Mn}(\text{PO}_3)_2$ ; 2 –  $\text{NaNO}_3\text{-Mn}(\text{PO}_3)_2$ ; 3 –  $\text{KNO}_3\text{-Mn}(\text{PO}_3)_2$

Розрахована та практична втрата маси досліджуваних сумішей частково корелюють (суміш 1 – 16,31% та 16,82%; 2 – 15,43% та 16,07%; 3 – 14,64% та 17,13% відповідно).

Синтез подвійних фосфатів проводили при температурах, визначених за максимальними значеннями ендотермічних ефектів на відповідних кривих DTA. При вказаних температурах відбувається стабілізація втрати маси реагуючої суміші, що вказує на проходження процесу за реакцією (7.1).

Діапазон температур синтезу складав  $340\text{-}540^\circ\text{C}$ , час проведення синтезу – від 1 до 10 діб (при періодичному перетиранні реагуючих речовин). Фізико-хімічні дослідження одержаних фосфатів складу  $\text{MMnP}_2\text{O}_7$  показали, що взаємодія за схемою (7.1) проходить приблизно на 90%, при цьому залишається невелика кількість вихідного метафосфату мангану.

Наявність аніонів  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  в складі синтезованих подвійних дифосфатів мангану  $\text{M}^{\text{I}}\text{Mn}^{\text{III}}\text{P}_2\text{O}_7$ , підтверджують характеристичні смуги поглинання в ІЧ-

спектрах –  $\nu_s$  P-O-P та  $\nu_{as}$  і  $\nu_s$  (PO<sub>2</sub>) груп в інтервалах 740-760, 940-980 та 1080-1140 см<sup>-1</sup> відповідно) [190]. Одержані сполуки досліджено методом рентгенофазового аналізу (табл. 7.1).

Таблиця 7.1

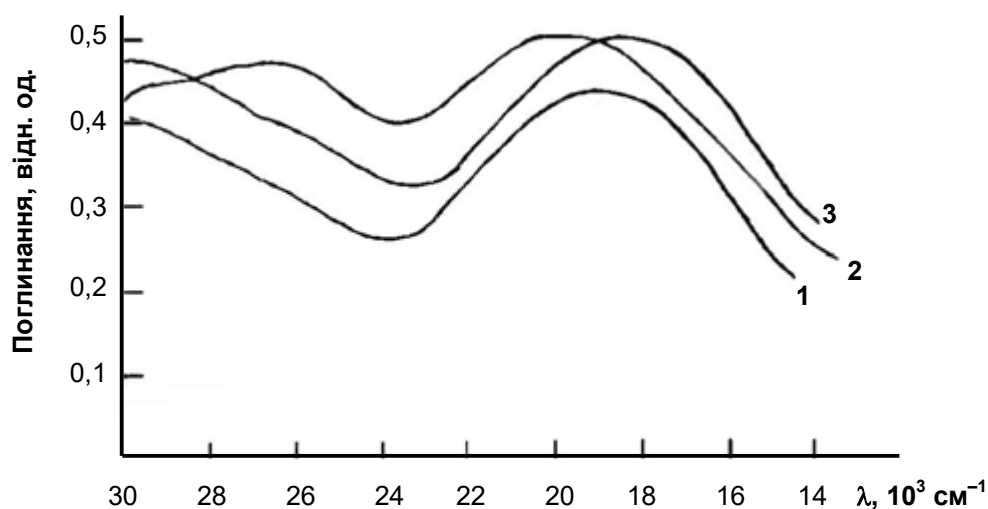
Дані рентгенофазового аналізу для синтезованих подвійних фосфатів

LiMnP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		NaMnP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		KMnP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	
I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	d, Å
13	6,325	17,5	6,325	16	6,298
5,5	5,735	12	6,066	23	6,126
15	4,719	41	5,471	38	5,893
59	4,353	12	4,395	15	4,763
12	3,302	11	3,866	41	4,038
44	3,231	12	3,506	12	3,721
100	3,078	14	3,210	19	3,539
44	2,940	40	3,058	28	3,242
18	2,621	26	2,978	100	3,005
12	2,592	40	2,959	14	2,959
11	2,442	36	2,796	49	2,629
11	2,379	100	2,730	24	2,287
10	2,232	12	2,617	15	2,108
15	2,170	15	2,320	17	2,090
14	2,141	14	2,253	13	2,036
		10	2,066	24	1,990

Більш перспективним, з нашої точки зору, є проведення синтезу фосфатів мангану з розплавів нітратів лужних металів. Так, при взаємодії сумішей із співвідношеннями MnO<sub>3</sub> : Mn(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (10:1 та 5:1 мас. част.) в інтервалі температур 350-450° С були отримані подвійні дифосфати MMn<sup>III</sup>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> з виходом 60-70%.

З аналізу електронних спектрів дифузного відбиття отриманих сполук встановлено, що манган в складі сполук знаходиться в ступені окиснення 3+, про що свідчать переходи між розщепленими компонентами <sup>5</sup>E<sub>g</sub> → <sup>5</sup>T<sub>2g</sub> (смуги поглинання в інтервалі 16000-20000 см<sup>-1</sup>) (рис. 7.2). Переходи при більш високих енергіях (26000-30000 см<sup>-1</sup>) відповідають смугам переносу

заряду. Таке віднесення смуг поглинання в електронних спектрах дифузного відбиття отриманих дифосфатів узгоджується з літературними даними [198].



**Рис. 7.2. Електронні спектри дифузного відбиття подвійних дифосфатів: 1 –  $\text{LiMnP}_2\text{O}_7$ ; 2 –  $\text{NaMnP}_2\text{O}_7$ ; 3 –**

## 7.2. Дослідження взаємодії в розплавах систем $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MnO}-\text{MnO}_3$ (де М – Li, Na, K)

Використання нітратів лужних металів у ролі окисників, на нашу думку, може розширити можливості по синтезу складних фосфатів лужних металів та мангану (III).

Нами була досліджена взаємодія в розплавах систем  $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MnO}$  (де М – Li, Na, K) у температурному інтервалі від 350 до 750° С у присутності помірних кількостей відповідних нітратів  $\text{MnO}_3$  та при їхньому надлишку. Концентрація оксиду мангану (II) у вихідних сплавах систем залишалась постійною – 20% (мас.). Мольні співвідношення  $\text{M}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  змінювали в межах від 0,5 до 1,0 (легкоплавка область системи  $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ ); концентрація нітратів лужних металів становила 25% та 35% (мас.), в одному випадку, і

при їхньому надлишку – співвідношення { система:  $MnO_3$  } становило 1:5 (1:10) масових частин.

Приготовлені розплави з відповідним співвідношеннями  $M_2O:P_2O_5$  поміщали у платинові тиглі, додавали  $MnO$  і гомогенізували на полум'ї газового пальника. До утворених сплавів додавали 25% (35% мас.) відповідного нітрату лужного металу, гомогенізували в шахтній печі при температурах  $550-750^\circ C$  і повільно охолоджували до температури  $450-550^\circ C$  протягом 20-24 годин.

Одержані кристалічні фази відмивали водою (або розбавленими кислотами) та аналізували фізико-хімічними методами. У табл. 7.2 наведені дані хімічного аналізу синтезованих подвійних фосфатів з розплавів систем  $M_2O-P_2O_5-MnO-MnO_3$  (25,0% та 35,0% мас.). Отримані кристалічні фази аналізували на вміст складових компонентів, переводячи їх в розчинний стан шляхом сплавлення з надлишком карбонату натрію.

Таблиця 7.2

Дані кількісного хімічного аналізу отриманих сполук (% мас.)

Формула сполуки	$M_2O$		$MnO$		$P_2O_5$	
	розр.	одерж.	розр.	одерж.	розр.	одерж.
$Na_2MnP_2O_7$	22,54	22,30	25,81	25,98	51,64	51,72
$\beta-K_2MnP_2O_7$	30,61	30,07	23,13	24,31	46,26	45,62

В системі  $Li_2O-P_2O_5-MnO-LiNO_3$  чистої кристалічної фази одержати не вдалося – утворюється суміш двох сполук  $Li_2MnP_2O_7$  та  $Mn_2P_2O_7$ . Подвійний дифосфат натрію кристалізується при мольних співвідношеннях  $M_2O:P_2O_5$  рівному 0,60-0,66;  $\beta-K_2MnP_2O_7 - M_2O:P_2O_5$  0,50-0,55. У всіх інших діапазонах систем  $M_2O-P_2O_5-MnO-MnO_3$  має місце утворення подвійних дифосфатів  $M_2MnP_2O_7$  зі значними домішками інших фаз.

Виділені сполуки досліджували методами ІЧ- та електронної спектроскопії, проводили термогравіметричний та рентгенофазовий аналіз.

За даними ІЧ-спектрів отриманих сполук добре ідентифікуються симетричні та асиметричні коливання іонів  $P_2O_7^{4-}$  у діапазоні хвильових чисел 800-1200  $cm^{-1}$ , які узгоджуються з літературними даними [197]. Наявність  $P_2O_7^{4-}$  -іонів у складі подвійних дифосфатів чітко визначається присутністю смуг поглинання коливань  $\nu_s$  P-O-P в діапазоні 740-750  $cm^{-1}$ .

У випадку дослідження взаємодії у системах  $\{M_2O-P_2O_5-MnO\}:MnO_3$  (співвідношення 1:10 та 1:5 мас. част.) зневоднені сплави  $M_2O-P_2O_5-MnO$  охолоджували, перетирали, додавали відповідні нітрати лужних металів та витримували при постійній температурі 450° С (у випадку літійвмісної системи – при 350° С) протягом 20-24 годин. Одержані полікристалічні фази обробляли і досліджували, як у попередньому випадку. У табл. 7.3 наведені результати хімічного аналізу синтезованих фосфатів.

Таблиця 7.3

Дані кількісного хімічного аналізу подвійних фосфатів (% мас.)

Формула сполуки	$M_2O$		$Mn_2O_3$		$P_2O_5$	
	розр.	одерж.	розр.	одерж.	розр.	одерж.
$Li_8MnO(PO_4)_3$	29,12	29,64	19,17	18,85	51,70	51,51
$Na_2Mn_2O(PO_4)_2$	17,13	16,40	43,64	43,95	39,22	39,65
$K_4Mn_4(P_2O_7)_3$	20,93	20,78	31,64*	31,37*	47,43	46,41

\* Вміст MnO.

В ІЧ-спектрах синтезованих фосфатів присутні характеристичні смуги поглинання валентних симетричних та асиметричних коливань іонів  $P_2O_7^{4-}$  та  $PO_4^{3-}$  (табл.7.4).

Віднесення смуг поглинання в ІЧ-спектрах отриманих сполук (см<sup>-1</sup>)

Віднесення частот	Формула сполуки		
	Na <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> O(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	K <sub>4</sub> Mn <sub>4</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>3</sub>	Li <sub>8</sub> MnO(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
$\delta_s$ (PO <sub>3</sub> ) коливан. гратки	440ср.	405сл.	415сл.
	485пл.	430сл.	440сл.
		480ср.	470сл.
$\delta_s$ P–O $\delta_{as}$ + $\nu$ MO	565с.	560с.	515ср.
	615пл.	580с.	590ср.
	655сл.	615пл.	610пл.
$\nu_s$ P–O–P		715с.	
		790ср.	
$\nu_{as}$ P–O–P	920с.	890с.	
		900пл.	
		990ср.	
$\nu_s$ PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> $\nu_{as}$ PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	998с.		1035с.
	1040сл.		1100пл.
$\nu_s$ PO <sub>2</sub>	1145с.	1035с.	
	1170пл.	1110с.	
$\nu_{as}$ PO <sub>2</sub>		1140пл.	
		1170ср.	
		1190с.	

У табл. 7.5 наведені дані рентгенофазового аналізу одержаних подвійних фосфатів. Для підтвердження наявності мангану (III) у складі виділених подвійних фосфатів було проаналізовано електронні спектри дифузного відбиття отриманих сполук (рис. 7.3).

Низькоінтенсивні смуги поглинання, характерні для сполук мангану (II) (див. рис. 7.3, криві (1) та (2)) в інтервалі 23000-30000 см<sup>-1</sup> відповідають переходам  $^4A_{1g}(G)$ ,  $^4E_g(G) \rightarrow ^4A_{1g}(G)$ . Смуги поглинання в діапазоні 17000-20000 см<sup>-1</sup> відповідають переходам між компонентами  $^4T_{1g}(G)$ ,  $^4T_{2g}(G) \rightarrow ^6A_{1g}$ , а в області 27000-30000 см<sup>-1</sup> – переходам  $^4P$  і  $^4D$  термів. Для подвійних фосфатів мангану (III) (див. рис. 7.3, криві (3) та (4)) притаманні переходи між розщепленими компонентами  $^5E_g \rightarrow ^5T_{2g}$  (смуги поглинання в інтервалі 16000-20000 см<sup>-1</sup>), а переходи при більш високих енергіях (28000-30000 см<sup>-1</sup>) відповідають смугам переносу заряду. Віднесення смуг поглинання в

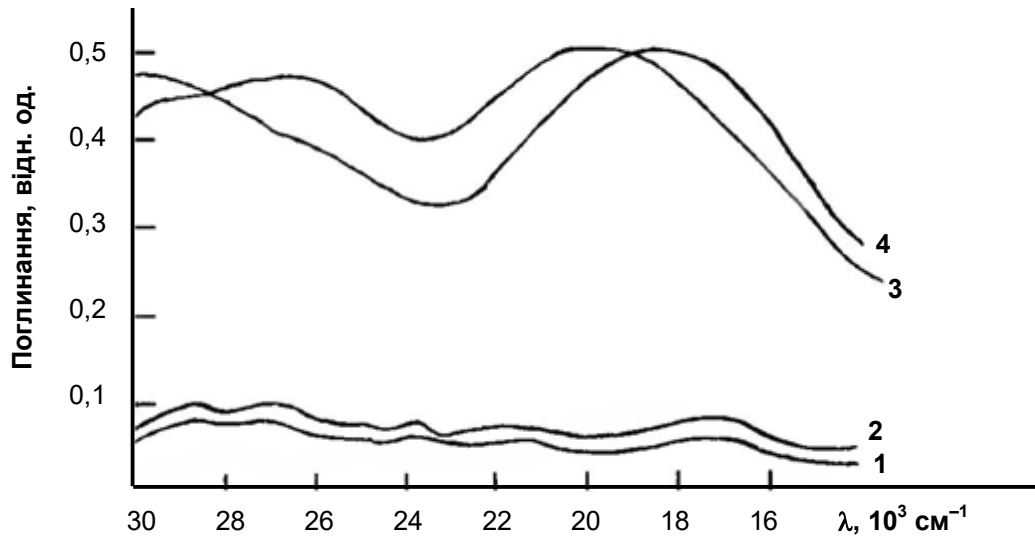


Рис. 7.3. Електронні спектри дифузного відбиття: 1 –  $\text{Mn}(\text{PO}_3)_2$ ;  
2 –  $\text{K}_4\text{Mn}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ ; 3 –  $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ ; 4 –  $\text{Li}_8\text{MnO}(\text{PO}_4)_3$ .

електронних спектрах дифузного відбиття синтезованих фосфатів узгоджується з роботою [198].

Таблиця 7.5

Рентгенографічні дані синтезованих подвійних фосфатів

$\text{K}_4\text{Mn}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$		$\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$		$\text{Li}_8\text{MnO}(\text{PO}_4)_3$	
$I/I_0, \%$	$d, \text{Å}$	$I/I_0, \%$	$d, \text{Å}$	$I/I_0, \%$	$d, \text{Å}$
17	6,108	22	5,986	18	5,424
8	4,250	14	5,421	45	5,252
7	3,314	26	5,128	85	4,719
100	3,058	48	4,930	17	4,352
31	2,912	53	4,350	90	3,993
17	2,763	100	3,862	75	3,811
2	2,674	18	3,621	100	3,561
3	2,315	45	3,126	50	3,248
5	2,206	17	2,902	30	3,089
17	2,212	10	2,626	12	2,706
15	2,040	26	2,243	53	2,636
5	2,001	11	2,169	17	2,448

Таким чином, у системах  $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MnO}$  показано можливість одержання нових подвійних фосфатів лужних металів і мангану (III) та (II) при використанні відповідних нітратів у ролі окисників. При цьому на утворення фосфатних сполук впливає температура взаємодії і природа лужних металів у досліджуваних системах.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Вперше проведено систематичне дослідження розчинності та взаємодії оксиду  $Mn_2O_3$  в розплавлених фосфатах лужних металів у широкому діапазоні температур та мольних співвідношень  $M_2O:P_2O_5$ . Досліджено вплив відповідних фторидів лужних металів на взаємодію та розчинність оксидів  $Mn_2O_3$ ,  $NiO$  та  $CoO$  в фосфатних та фторидофосфатних розплавах  $M_2O-P_2O_5-Me_xO_y-MF$ . В результаті проведених досліджень синтезовано 40 сполук, з яких 10 одержано вперше. Проведено повний рентгеноструктурний аналіз 9 подвійних фосфатів лужних металів та мангану і кобальту (II). Одержано нові складні подвійні фосфати лужних металів та мангану, що містять різні фосфатні аніони. Показана можливість синтезу подвійних фосфатів лужних металів та мангану (III) при використанні нітратів лужних металів в ролі окисника. Встановлено умови утворення фосфатних сполук та досліджено їх деякі фізико-хімічні властивості. Запропоновано ряд систем для вирощування монокристалів подвійних фосфатів лужних та 3d-металів.

**Практичне значення результатів.** Показана можливість використання систем типу  $M_2^I O-P_2O_5$  та  $M_2^I O-P_2O_5-MF$  як розчинників оксидів  $Mn_2O_3$ ,  $NiO$  та  $CoO$  з метою синтезу складних подвійних фосфатів.

Результати роботи можна використовувати для прогнозування типів фосфатних сполук, які можуть утворюватись у фосфатних та фторидофосфатних системах в залежності від мольних співвідношень  $M_2O:P_2O_5$ . Для переважної більшості синтезованих сполук встановлено області мольних співвідношень  $M_2O:P_2O_5$ , придатних для вирощування монокристалів подвійних фосфатів. Запропоновано можливість використання ряду подвійних фосфатів в якості матеріалів, які володіють іонною провідністю. Доведено можливість синтезу подвійних фосфатів мангану (III) при використанні нітратів лужних металів у ролі окисника. Одержані результати можуть бути використані при викладанні спецкурсів для студентів та аспірантів "Хімія розплавлених солей" та "Хімічні реакції в розплавах".



## ВИСНОВКИ

1. Вперше проведено систематичні дослідження розчинності та взаємодії оксиду мангану (III) в розплавлених фосфатних системах  $M_2O-P_2O_5-Mn_2O_3$  у широкому діапазоні температур та мольних співвідношень  $M_2O:P_2O_5$ . Встановлено, що розчинність  $Mn_2O_3$  зростає в ряду досліджених систем від літій- до калійфосфатної.

2. Вивчено вплив фторидів лужних металів на взаємодію та розчинність оксидів  $Mn_2O_3$ ,  $CoO$  та  $NiO$  у фторидофосфатних розплавах  $M_2O-P_2O_5-Me_xO_y-MF$  (де  $M - Li, Na, K$ ). Встановлено, що розчинність відповідних оксидів 3d-металів зростає в ряду від літій- до калійфторидофосфатних систем.

3. Встановлено області утворення та склад простих та подвійних фосфатів лужних та 3d-металів. Показано можливості синтезу сполук, які містять у своєму складі манган (III). Склад утворюваних фосфатів залежить від вихідного мольного співвідношення  $M_2O:P_2O_5$ , температури, масової концентрації відповідних оксидів та фторидів, а також швидкості кристалізації та тривалості хімічної взаємодії.

4. Встановлено можливості утворення подвійних фосфатів лужних металів та мангану (III) при використанні окисників – нітратів лужних металів.

5. Досліджено особливості кристалічної будови 9 подвійних фосфатів. Для одержаних сполук показано взаємозв'язок "склад-структура-властивість".

6. Визначено оптимальні умови для вирощування монокристалів більшості фосфатних сполук, досліджено їх деякі фізико-хімічні характеристики.

7. Результати магнетохімічних досліджень ряду фосфатних сполук показали наявність антиферомагнітної взаємодії між парамагнітними центрами мангану.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. <http://www.wayscience.com/wp-content/uploads/2020/01/Zbirnik-statey----2-4-3.pdf>.
2. Фосфатные лазерные стекла / Под. ред. Жаботинского М.Е.– М.: Наука, 1980.– 342 с.
3. Тананаев И.В., Орловский В.П. Современное состояние и перспективы развития химии фосфатов // Журн. неорг. химии.– 1986.– 31, №87.– С. 1923-1930.
4. Gray P., Klein L.C. Optical spectra of sodium phosphate glasses // I. Non-Crystal. Solids.– 1984.– 68. V.1.– P. 75-86.
5. Pagnier T., Foutetier M., Souquet J.L. Electrochemical properties of phosphate based semi-conductive glasses // Solid State Ionics.– 1983.– 9, № 10.– P. 649-653.
6. Ван Везер Дж. Фосфор и его соединения.– М.: Иностранная л-тура, 1962.– Т.1.– 687 с.
7. Тило Е. Структурная химия конденсированных фосфатов // Журн. прикл. химии.– 1965.– Т.29.– № 11.– С. 1621-1637.
8. Тананаев И.В., Грунце Х., Чудинова Н.Н. Основные направления и результаты исследований в области химии конденсированных фосфатов // Изв. АН СССР. Неорг. материалы.– 1984.– Т.20.– № 6.– С. 887-900.
9. Чудинова Н.Н. Химия конденсированных фосфатов трехвалентных металлов: Автореф. дис. д-ра хим. наук.– М., 1979.– 52 с.
10. Палкина К.К., Максимова С.И., Чибискова Н.Т. Кристаллохимия конденсированных фосфатов трехвалентных металлов // Журн. неорг. химии.– 1993.– Т.38.– № 5.– С. 809-840.
11. Корбридж Д. Фосфор. Основы химии, биологии, технологии.– М.: Мир, 1982.– 680 с.
12. Делимарский Ю.К. Химия ионных расплавов.– К.: Наукова думка, 1980.– 327 с.

13. Белов Н.В. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами.– М.: Изд. АН СССР.– 1961.– 616 с.
14. Белов Н.В., Годовиков А.А., Баканин В.В. Очерки по теоретической минералогии.– М.: Наука.– 1985.– 208 с.
15. Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии.– М.: Недра.– 1976.– 344 с.
16. Ota R., Kozuka H. Variation of Glass-Forming Regions with Cooling Rate in the  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$  system // J. Cer. Soc. Jap.– 1984.– Т. 92, № 1.– P.10-14.
17. Илюхин В.В., Горбунова Ю.В., Линде С.А. Кристаллохимия фосфатов в свете представлений о смешанных каркасах. I. Конденсированные фосфаты элементов IV группы // Химия твердого тела.– Свердловск: 1979.– Вып.3.– С. 59-71.
18. Воронков А.А., Илюхин В.В., Белов Н.В. Кристаллохимия смешанных каркасов. Принципы их формирования // Кристаллография.– 1975.– Т.20.– Вып.3.– С. 556-566.
19. Кузьменков М.И., Печковский В.В., Плышевский С.В. Химия и технология метафосфатов.– Минск: 1985.– 192 с.
20. Gamondes J.-P., d'Yvoire F., Boule A. Evolution thermique d'orthophosphates acides doubles de fev trivalent de sodium // C.R. Acad. Sci., Ser.C., Paris.– 1969.– V. 259.– P. 1532-1535.
21. Maya-Pizarro T., Salmon R., Fournes L., Le Frem G., Wanklyn B., Hagenmuller P. Etudes cristallographique magnetique et par resonance mosstauer de la variete de haute temperature dupyrophosphate  $\text{NaFeP}_2\text{O}_7$  // J. Solid State Chem.– 1984.– V.53.– P. 387-397.
22. Калинин В.Б., Стефанович С.Ю. Кристаллохимические принципы прогноза сегнетоэлектриков и родственных материалов в случае соединений с каркасом  $\{\text{M}_2(\text{ЭO}_4)_3\}^{3-}_\infty$  // Изв. АН СССР. Неорг. материалы.– 1982.– Т. 18.– № 9.– С. 1567-1571.
23. Селевич А.Ф., Люцко В.А. О фосфатах марганца (III) // Журн. неорг. химии.– 1984.– 29.– № 3.– С.629-635.

24. Гузеева Л.С., Тананаев И.В. Синтез конденсированных фосфатов цезия-марганца в расплавах полифосфорных кислот // Изв. АН СССР. Неорг. материалы.– 1988.– Т.24.– № 4.– С. 651-654.
25. Чудинова Н.Н., Мурашова Е.В., Захарова Б.С. Новые конденсированные фосфаты марганца и некоторых других металлов // Журн. неорг. химии.– 1998.– Т. 43, № 6.– С. 885-889.
26. Newnham R.E., Redman M.I. Crystallographic data for  $\text{LiM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ ,  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$  // J. Ceram. Chem. Soc.– 1965.– V.47.– P.389-398.
27. Moring I., Kostiner E. The crystal structure of  $\text{NaMnPO}_4$  // J. Solid State Chem.– 1988.– V.61.– № 3.– P. 379-389.
28. Geller S., Durand J.L. Refinement of the Structure of  $\text{LiMnPO}_4$  // Acta Crystallogr. Sect. B.– 1960.– B.13.– № 3.– P.325-331.
29. Warda S.A., Lee S.L. Refinement of the crystal structure of lithium nickel phosphate,  $\text{LiNiPO}_4$  // Z. Kristallogr.– 1997.– B.212.– № 5-8.– P. 319-324.
30. Ammari L.E., Elonadi B. Crystal structure of  $\text{LiCaPO}_4$  and  $\text{LiPbPO}_4$  // Z. Kristallogr.– 1987.– B.178.– № 1-4.– P. 59-60.
31. Effenberger H. Synthese und kristallstruktur des rhombischen kalium-kupfer (II) – phosphates  $\text{KCuPO}_4$  // Z. Kristallogr.– 1984.– B.168.– № 1-4.– P. 113-119.
32. Якубович О.В., Симонов М.А., Мельников О.К. Кристаллическая структура  $\text{CsMnPO}_4$  // Кристаллография.– 1990.– 35, № 1.– С. 42-46.
33. Lyjan M., Kubel F., Schmid H. Crystal growth and X-ray structure of metastable alpha- $\text{KCoPO}_4$  // Z. fuer Naturforschung.– 1994.– T.B.– 49.– P. 1256-1262.
34. Kawahara A., Kageyama T., Watanabe I., Yamakawa J. Structure du monophosphate synthetique de cuivre et de sodium // Acta Crystallogr. Sect C.– 1993.– B.49.– № 6.– P. 1275-1277.
35. Elammari L., Durand J., Cot L., Elouadi B. The structure of  $\text{NaZnPO}_4$  // Z. Kristallogr.– 1987.– B.180.– № 1-4.– P. 137-140.

36. Erragh F., Boukhari A., Elouadi B. Crystal structures of two allotropic forms of  $\text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$  // *J. Kristallogr. Spectrosc. Research.*– 1991.– Is.21.– P. 321-326.
37. Huang Q., Hwu S.J. Synthesis and characterization of three new layered phosphates,  $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NaCsMnP}_2\text{O}_7$ , and  $\text{NaCsMn}_{0,35}\text{Cu}_{0,65}\text{P}_2\text{O}_7$  // *Inorg. Chem.*– 1998.– 37.– P. 5869-5874.
38. Etheredge K.M, Hwu S.J. Synthesis of a new layered sodium copper (II) pyrophosphate,  $\text{Na}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ , via an eutectic halide flux // *Inorg. Chem.*– 1995.– 34.– P. 1495-1499.
39. Spirlet M.R., Rebizant J., Liegeois-Duyckaevts M. Structure of lithium copper pyrophosphate // *Acta Crystallogr. Sect. C.*– 1993.– C.43, № 2.– P. 209-211.
40. El Haadi A., Boukhari A., Holt E.M. Synthesis and crystal structure of  $\text{K}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$  // *J. Alloys and Compounds.*– 1995.– №1.– P.13-17.
41. Erragh F., Boukhari A., Sadel A., Holt E.M. Disodium zinc pyrophosphate and disodium (europium) Zinc pyrophosphate // *Acta Crystallogr. Sect C.*– 1998.– B.54.– №6.– P.1373-1376.
42. Мардиросова И.В., Бухалова Г.А. Системы из метафосфата лития и других щёлочных металлов // *Журн. неорг. химии.*– 1966.– Т.11.– №10.– С.2378-2382.
43. Pouchot M.T., Tordjman I., Durif A. Donnees cristallographiques sur trois nouveaux trimetaphosphates de type benitoite:  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}(\text{PO}_3)_3$  ( $\text{M}^{\text{I}}$  – Ag, Tl, Rb;  $\text{M}^{\text{II}}$  – Cd, Co, Ni, Mn, Mg) // *Bull. Soc. Fr. miner. et cristallogr.*– 1966.– V.89.– P.405-406.
44. Andriere R., Diament R., Durif A. Preparation etude cristallographique des trimetaphosphates du type  $\text{KM}^{\text{II}}(\text{PO}_3)_3$  // *C. r. Acad.– Sci. B.*– 1966.– V.262.– P.718-721.
45. Averbuch-Pouchot M., Durif A. Crystal Chemistry of  $\text{M}(\text{II})\text{Ag}(\text{PO}_3)_3$  Polyphosphates for  $\text{M}(\text{II})$  – Zn, Co, Ni, Mg and  $\text{M}(\text{II})_4\text{Na}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ . Tetrametaphosphates for  $\text{M}(\text{II})$  – Zn, Co, Ni: Crystal Structures of

- $\text{ZnAg}(\text{PO}_3)_3$  and  $\text{Zn}_4\text{Na}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$  // *J. Solid State Chem.*– 1983.– V.49.– P.341-352.
46. Zachariasen W.H. The crystal structure of benitoite,  $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$  // *Z. Kristallogr.*– 1930.– B.74.– P.139-146.
47. Смолеговский А.М. История кристаллохимии фосфатов.– М.: Наука, 1986.– 263 с.
48. Петренко О.В. Синтез та дослідження подвійних фосфатів лужних металів та нікелю і кобальту (II). Дис. канд. хім. наук: 02.00.01.– К., 1997, 176 с.
49. Слободяник Н.С., Нагорный П.Г., Петренко О.В. Взаимодействие в системе  $\text{Me}_2\text{O}-\text{NiO}-\text{P}_2\text{O}_5$ , где Me – Li, Na, K // *Укр. хим. журн.*– 1996.– Т.62.– №11.– С.14-17.
50. Erragh F., Boukhari A., Sadel A.Holt M. Sodium Nickel Polyphosphate // *Acta Crystallogr.– Sect.C.*– 1998.– B.54.– №9.– P.1746-1747.
51. Klinkert B., Jansen M., Darstellung und Kristallstruktur von  $\text{Cs}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$  // *Z. Anorg. und allg. Chem.*– 1989.– 570.– №3.– С.102-108.
52. El-Horr N., Bagieu M. Guitel I.C., Tordjman I. Crystal data and crystal structure of barium-lithium polyphosphate  $\text{Ba}_2\text{Li}_3(\text{PO}_3)_7$  // *Z. Kristallogr.*– 1984.– 169, №1-4.– P.73-82.
53. Porcharra P., Durif A. Etude des diagrammes d'equilibre  $\text{Ni}(\text{PO}_3)_2-\text{LiPO}_3$ ,  $\text{Ni}(\text{PO}_3)_2-\text{KPO}_3$  // *C. r. Acad. Sci.*– 1974.– №3.– P.175-178.
54. Laugt M., Tordjman I., Guitel J.C., Rowdaut M. Structure cristalline du polyphosphate de cuivre-lithium  $\text{CuLi}(\text{PO}_3)_3$  // *Acta Crystallogr. Sect. B.*– 1972.– B.28.– №10.– P.2352-2358.
55. Laugt M., Tordjman I., Bassis G., Guitel J.C. Affinement des structures cristallines de  $\text{CuK}_2(\text{PO}_3)_4$  et  $\text{CoK}_2(\text{PO}_3)_4$  // *Acta Crystallogr. Sect. B.*– 1974.– B.30.– №9.– P.1100-1104.
56. Laugt M., Tordjman I., Guitel J.C., Bassis G. Structure cristalline du polyphosphate de cuivre sodium,  $\text{CuNa}_2(\text{PO}_3)_4$  // *Crystal. Struct. Commun.*– 1972.– 1.– №2.– P.279-282.

57. Laugt M., Durif A. Etude systematique des phosphates condenses // Seminaire de Chimie de l'Etat Solide.– 1971.– P.157-175.
58. Claude M., Durif A. Etude des systems  $\text{NaPO}_3\text{-Ba}(\text{PO}_3)_2$  et  $\text{NaPO}_3\text{-Sr}(\text{PO}_3)_2$ . Donnees cristallographiques sur  $\text{NaBa}(\text{PO}_3)_3$ ,  $\text{NaSr}(\text{PO}_3)_3$  // Bull. Soc. Fr. miner. et cristallogr.– 1972.– V.95.– №1.– P.149-153.
59. Durif A., Martin G., Tordjman I., Tranqui D. Preparation et etude cristallographique de quelques nouveaux tetrametaphosphate dei type  $\text{M}_2\text{Sr}(\text{PO}_3)_4$  ( $\text{M}^I$  – K, Rb, Tl,  $\text{NH}_4$ ) // Bull. Soc. Fr. miner. et cristallogr.– 1966.– V.269.– P.1122-1124.
60. Durif A. Chimie structurale des polyet metaphosphates mixtes de cations mono- et bivalents // Rev. Chim. Miner.– 1969.– V.6.– P.109-134.
61. Якубович О.В., Евдокимова О.П., Мельников О.К., Симонов М.А. Кристаллическая структура нового ортофосфата  $\text{KMn}_4(\text{PO}_4)_3$ . Гомеотипия  $\text{KMn}_4(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{KFe}_4(\text{PO}_4)_3$  // Кристаллохимия.– 1986.– 31.– №2.– С.258-263.
62. Anderson J.B., Moring J., Kostiner E. Disorder in the crystal structure  $\text{NaNi}_4(\text{PO}_4)_3$  // J. Solid State Chem.– 1985.– V.60.– №3.– P.358-365.
63. Effenberger H.  $\text{KCu}_4(\text{PO}_4)_3$ : a compound with two trigonal dipyramidal  $\text{Cu}(\text{II})\text{O}_5$  coordination polyhedra // Z. Kristallogr.– 1987.– V.180.– № 1-4.– P. 43-50.
64. Daidouh A., Martines J.L., Pico C., Veiga M.L. Structure characterization and maghetic behaviour of  $\text{NaNi}_4(\text{PO}_4)_3$  and  $\text{KMn}_4(\text{PO}_4)_3$  // J. Solid State Chem.– 1999.– V.144.– P. 169-174.
65. Мурашова Е.В., Чудинова Н.Н. Синтез и структура двойного полифосфата  $\text{Rb}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$  // Неорг. материалы.– 1998.– № 34.– Т.10.– С. 1019-1023.
66. Палкина К.К., Максимова С.И. Структура кристаллов двойного смешанного орто-пирофосфата калия и никеля  $\text{K}_2\text{Ni}_4(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$  // Докл. АН СССР.– 1980.– 250.– № 5.– С. 1130-1134.

67. Averbuch-Pouchot M.T. Crystal data on  $\text{Zn}_3\text{Rb}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  and  $\text{Co}_3\text{Rb}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ . Crystal structure of  $\text{Zn}_3\text{Rb}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  // *Z. Kristallogr.*– 1985.– 171.– № 1-2.– P. 113-119.
68. Rissouli K., Benhouja K., Sadel A., Bettach M. A new type of triphosphate group: crystal structure and magnetic properties of  $\text{Co}_2\text{LiP}_3\text{O}_{10}$  // *E.J. Solid State Inorg. Chem.*– 1997.– V.34.– P. 221-230.
69. Moring J., Kostiner E. The crystal structure of  $\text{Na}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$  // *J. Solid State Chem.*– 1986.– V.62.– № 1.– P. 105-111.
70. Belik A.A., Morozov V.A., Khasanov S.S., Lazoryak B.I. Crystal structures of new triple  $\text{Ca}_9\text{CoM}(\text{PO}_4)_7$  (M – Li, Na, K) phosphates // *Maret. Res. Bull.*– 1999.– V.34.– № 6.– P. 883-893.
71. Belik A.A., Izumi F., Ikeda T., Malakho A., Lazoryak B.I. Strontium phosphates with  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  – type structures:  $\text{Sr}_9\text{NiLi}(\text{PO}_4)_7$ ,  $\text{Sr}_{9.04}\text{Ni}_{1.02}\text{Na}_{0.88}(\text{PO}_4)_7$  and  $\text{Sr}_{9.08}\text{Ni}_{1.04}\text{K}_{0.76}(\text{PO}_4)_7$  // *J. Mater. Chem.*– 2002.– V.12.– P. 3803-3808.
72. Yakubovich O.V., Karimova O.V., Mel'nikov O.K., Belik A.A. The mixed anionic framework in the structure of  $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$  // *Acta Crystallogr. Sect. C.*– 1997.– V.53.– P. 395-397.
73. Yakubovich O.V., Mel'nikov O.K. Crystal structure of  $\text{K}_2\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{F}_2$ . Crystal chemistry of diorthophosphates of Fe and Mn // *Crystallogr.*– 1991.– V.36.– P. 334-341.
74. Нагорний П.Г. Синтез, будова, властивості фосфатів та фторфосфатів лужних та 3d-металів. Дис. докт. хім. наук.: 02.00.01.– К., 1998.– 290 с.
75. Слободяник Н.С. Направленный синтез двойных фосфатов одно- и поливалентных металлов из расплавленных солей. Дисс. докт. хим. наук.: 02.00.01.– К., 1987.– 335 с.
76. Чудинова Н.Н. Синтез конденсированных фосфатов трёхвалентных металлов в расплавах полифосфорных кислот // *Изв. АН СССР Неорг. материалы.*– 1979.– Т.19.– №6.– С.931-941.



77. Констант З.И. Твердофазный синтез фосфатов многовалентных металлов // Изв. АН СССР. Неорг. материалы.– 1984.– Т.20.– №6.– С.999-1004.
78. Корнієнко З.І. Подвійні фосфати одно- та тривалентних металів. Дис. канд. хім. наук: 02.00.01.– К., 1997.– 181 с.
79. Чудинова Н. Н., Авалиани М.А., Гузеева Л.С. Исследование взаимодействия окиси галлия с фосфорной кислотой при 100-500° С // Изв. АН СССР. Неорг. материалы.– 1977.– Т.13.– №11.– С.2075-2082.
80. Литвин Б.Н. Выращивание монокристаллов фосфатов редкоземельных элементов // Рост кристаллов.– 1988.– 17.– С.165-174.
81. Анисимова Н.Ю., Трунов В.К., Чудинова Н.Н. Двойные дифосфаты  $\text{NaLnP}_2\text{O}_7$  // Изв. АН СССР. Неорг. материалы.– 1988.– Т.24.– №2.– С.268-272.
82. Палкина К.К., Саженов А.Ю., Максимова С.И., Чибискова Н.Т., Маслобоев В.А. Синтез, структура и свойства двойного полифосфата калия и неодима –  $\text{K}_2\text{Nd}(\text{PO}_3)_5$  // Журн. неорг. химии.– 1989.– Т.34.– №5.– С.1175-1179.
83. Палкина К.К., Кузнецов В.Г., Чудинова Н.Н., Чибискова Н.Т. Кристаллическая структура  $\text{KNd}(\text{PO}_3)_4$  // Докл. АН СССР.– 1976.– Т.26.– С.257-260.
84. Палкина К.К., Кузнецов В.Г., Максимова С.И., Чудинова Н.Н., Чибискова Н.Т. Кристаллическая структура  $\text{CsTb}(\text{PO}_3)_4$  // Координационная химия.– 1978.– Т.4.– №4.– С.303-306.
85. Bamberger C.E., Heire R.G., Begun G.M., Ellingboe L.C. Synthesis and Characterization of Phosphates Countaining Alkali Metals and Plutonium or Lanthanides // Acta Inorgan. Chimica.– 1984.– №94.– P.49-56.
86. Чудинова Н.Н., Виноградова Н.В., Балагина Г.М., Палкина К.К. Синтез конденсированных фосфатов калия-европия в расплавах фосфорной кислоты // Изв. АН СССР. Неорг. материалы.– 1977.– Т.13.– №8.– С.1494-1499.

87. Чудинова Н.Н., Виноградова Н.В. Синтез двойных метафосфатов щёлочных и редкоземельных металлов // Изв. АН СССР. Неорг. материалы.– 1975.– Т.11.– №3.– С.773-778.
88. Беруль С.И., Сизова Н.В. Взаимодействие метафосфата калия с окисью железа // Журн. неорг. химии.– 1977.– Т.22.– №1.– С.27-31.
89. Люцко В.А., Приседская Г.И. О двойных пирофосфатах железа (III) // Журн. неорг. химии.– 1986.– Т.31.– №7.– С.1789-1791.
90. Gabelica-Robert M., Tarte P. New pyrophosphates  $M^I M^{III} P_2 O_7$  // Solid State Chemistry Proc.2 Eur. Conf. Veldhoven.– Amsterdam, 1983.– P.475-478.
91. Soubeyroux J.L., Salmon R., Fournes L., Le Flem G. Исследование свойств  $NaFeP_2 O_7$  методами нейтронографии и эффекта Мессбауэра // Physica.– 1986.– В.136.– №1-3.– P.447-450.
92. Gabelica-Robert M., Goreaund M., Labbe Ph., Raveau B.J. The Crystal Structure of  $KAlP_2 O_7$  // J. Solid State Chem.– 1982.– 45.– №3.– P.389-395.
93. Люцко В.А., Приседская Г.И., Филимонов В.А. // Труды 6-й Всес. конф. по фосфатам "Фосфаты-84", Алма-Ата.– 1984.– Т.III.– С.386.
94. Mercader R.C., Terminiello L., Long G.J., Reichel D.G., Dickhaus K. Moessbauer-effect, magnetic and neutron-diffraction Study on  $NaFeP_2 O_7$  // Phys. Review, Serie 3. B. – Condensed Matter.– 190.– 42.– Iss.21.– P.25-32.
95. Millet J.M., Mentzen B.F. Crystal structures of caesium and rubidium iron diphosphates  $RbFeP_2 O_7$  and  $CsFeP_2 O_7$  // E.J. Solid State Inorg. Chem.– 1991.– V.28.– P.493-504.
96. Люцко В.А., Пап О.Г. Исследование продуктов взаимодействия  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ - $MnH_2 P_2 O_7$  с расплавами нитратов щёлочных металлов // Журн. неорг. химии.– 1993.– Т.38.– №7.– С.1125-1128.
97. Гузеева Л.С., Тананаев И.В. Синтез двойных конденсированных фосфатов рубидия-марганца в расплавах полифосфатных кислот // Изв. АН СССР. Неорг. материалы.– 1988.– Т.24.– №4.– С.646-650.

98. Якубович О.В., Дадашов М.С., Литвин Б.Н. Кристаллическая структура нового К, Al-пирофосфата  $KAl(H_2P_2O_7)_2$  // Кристаллография.– 1988.– Т.33.– №1.– С.33-37.
99. Chen J.J., Wang C.C. Structure of  $KMoP_2O_7$ , a molybdenum pyrophosphate containing isolated  $Mo^{3+}$  cations // Acta Crystallogr. Sect. C.– 1989.– 45.– №4.– P.673-675.
100. Lii K.H., Hushalter R.C.  $CsMoP_2O_7$ : a molybdeno-pyrophosphate containing isolated  $Mo^{3+}$  cations // Acta Crystallogr. Sect. C.– 1987.– №11.– P.2036-2038.
101. Lii K.H., Chen J.J., Wang Y.P.  $NaMoP_4O_{14}$ : a mixed-valence molybdenum phosphate with a tunned structure // J. Solid State Chem.– 1989.– 78.– P.178-183.
102. Затовський І.В. Синтез та дослідження подвійних фосфатів титану та ванадію (III). Дис. канд. хім. наук: 02.00.01.– К., 2000, 174 с.
103. Генкина Е.А. Структурные типы двойных пирофосфатов с общей формулой  $A^+M^{3+}P_2O_7$  // Журнал структурной химии.– 1990.– Т.31.– №6.– С.92-96.
104. Benhamada L., Grandin A., Borel M.M., Leclaire A., Raveau B. Structure of  $KVP_2O_7$  // Acta Crystallogr. Sect. C.– 1991.– V.47.– №2.– P.424-425.
105. Генкина Е.А., Тимофеева В.А. Синтез и структура двойных пирофосфатов  $KFeP_2O_7$  и  $KGaP_2O_7$  // Журн. структурной химии.– 1989.– 30.– №1.– С.173-175.
106. Белковский Г.Д. Взаимодействие оксидов  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  и  $Cr_2O_3$  с расплавленными фосфатами щёлочных металлов. Дисс. канд. хим. наук: 02.00.01.– К., 1987.– 169 с.
107. Верин И.А., Генкина Е.А., Максимов Б.А., Мурадян Л.А. Кристаллическая структура ионного проводника  $Li_3Fe_2(PO_4)_3$  при  $T=543$  К // Кристаллография.– 1985.– Т.30.– №4.– С.677-681.

108. Стефанович С.Ю., Калежин В.Б. Ионная проводимость сегнетоэлектрика  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  // Физика тв. тела.– 1981.– Т.23.– №11.– С.3509-3512.
109. Ногай А., Калинин В.Б., Стефанович С.Ю., Шифрина Р.Р., Веневцев Ю.Н. Ионная проводимость и фазовые переходы в системе  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ - $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  // Журн. неорг. химии.– 1986.– Т.31.– №1.– С.181.
110. d'Lvoire F., Pintard-Serepel M., Bretey E. Фосфаты  $\text{Na}_3\text{M}_2^{3+}(\text{PO}_4)_3$  (M – Cr, Fe) : Кристаллографические данные и ионная проводимость // C.R. Acad. Sci.– 1980.– Т.29.– №10.– С.185-189.
111. Белоус А.Г., Дидух М.Р., Новоседова Е.Б. // Труды III Всес. конф. по физ.-хим. основам технологии сегнетоэлектриков и родственных материалов.– М.: Наука.– 1988.– С.147.
112. Оконенко С.А., Стефанович С.Ю., Калинин В.Б., Веневцев Ю.Н. Новый сегнетоэлектрик  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  // Физика тв. тела.– 1978.– Т.20.– №9.– С.7846-7848.
113. Subramanion M.A., Rudolf P.R., Clearfield A. The preparation, Structure and Conductivity of Scandium-Substituted NASICONs // J. Solid State Chem.– 1985.– 60.– P.172-181.
114. Orlinkas A., Vaitkus R., Kezionis A., Aukselis S. Электропроводность, диэлектрическая проницаемость и спектры комбинационного рассеяния монокристаллов  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  // Solid State Ionics.– 1990.– Pt.1.– №40-41.– P.158-161.
115. Быков А.Б., Перекалина Т.М., Смирновская Е.М., Герзиев В.Г., Тимофеева В.А. Исследование магнитных свойств кристалла суперионного проводника  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  // Журн. эксперим. и теорет. физ.– 1985.– Т.88.– №2.– С.589-592.
116. Быков А.Б., Демьянец Л.Н., Доронин С.Н. Синтез и выращивание кристаллов суперионных проводников  $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$  (M= $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ) // Кристаллография.– 1987.– 32.– №6.– С.1515-1519.

117. Aono Hiromichi, Sugimoto Eisuke, Sadaoka Yoshiko. Ионная проводимость и спекание в системах смешанных фосфатов лития и титана // *Solid State Ionics*.– 1990.– Pt.1.– №40-41.– P.38-42.
118. Bykov A.V., Chirkin A.P., Demyanets L.N., Genkina E.A. Superionic conductors  $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$  (M=Fe, Sc, Cr): Synthesis, structure and electrophysical properties // *Solid State Ionics*.– 1990.– V.38.– P.31-52.
119. Воронкова В.И., Яновский В.К. Сегнетоэлектрики – суперионные проводники // *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*.– 1988.– Т.24.– №12.– С.2063-2066.
120. De La Rochere M., Kahn A., d'Yvoire F., Bretey E. Кристаллическая структура и катионообменные свойства ортофосфатов  $\text{Na}_7(\text{MP}_2\text{O}_7)_4(\text{PO}_4)$  (M=Al, Cr, Fe) // *Mater. Res. Bull.*– 1985.– Т.20.– №1.– С.27-34.
121. Палкина К.К., Максимова С.И., Чибискова Н.Т. Структура кристаллов двойных ультрафосфатов  $\text{M}_3^+\text{M}^{3+}\text{P}_8\text{O}_{23}$  с новой формой аниона // Тез. докл. Всес. семин. "Фосфат. матер.". Ч.1.– Апатиты, 1990.– С.4.
122. Якубович О.В., Мельников О.К. Кристаллическая структура  $(\text{Cs}_{0,92}\text{K}_{0,08})\text{NaFe}_9[\text{PO}_4]\text{F}_2$  // *Кристаллография*.– 1990.– 35.– №5.– С.1122-1125.
123. Голубев А.М., Андрианов В.И., Сигарев С.Е., Тимофеева В.А. Кристаллическая структура  $\text{Na}_5\text{TiP}_2\text{O}_9\text{F}$  // *Кристаллография*.– 1988.– 33.– №5.– С.1104-1107.
124. Голубев А.М., Максимов Б.В., Клокова Н.Е., Мельников О.К., Тимофеева В.А., Сорокин Н.И., Симонов В.И. Кристаллическая структура натрий-железо (III) фторфосфата  $\text{Na}_{4,6}\text{FeP}_2\text{O}_{8,6}\text{F}_{0,4}$  // *Кристаллография*.– 1989.– 34.– №6.– С.1574-1576.
125. Белоконева Е.Л., Якубович О.В., Цирельсон В.Г., Урусов В.С. Уточнённая кристаллическая структура и электронное строение нелинейного кристалла  $\text{KFeFPO}_4$  – структурного аналога  $\text{KTiOPO}_4$  // *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*.– 1990.– Т.26.– №3.– С.595-601.

126. Бухалова Г.А., Мордирасова И.В. Диаграммы состояния двойных систем из метафосфатов и хлоридов щёлочных металлов // Журн. неорг. химии.– 1967.– Т.17.– №8.– С.2199-2205.
127. Маркина И.Б., Воскресенская Н.К. Взаимодействие метафосфатов натрия и калия с хлоридом натрия в расплавах // Журн. неорг. химии.– 1967.– Т.12.– №3.– С.779-783.
128. Мордирасова И.В., Бухалова Г.А. Двойные системы из пирофосфатов и хлоридов щёлочных металлов // Журн. неорг. химии.– 1970.– Т.15.– №9.– С.2507-2512.
129. Горячева В.П., Бергман А.Г. Взаимная система из пирофосфатов калия и лития // Журн. неорг. химии.– 1962.– Т.7.– №5.– С.1141-1145.
130. Бухалова Г.А., Мордирасова И.В. Двойные системы из ортофосфатов и хлоридов щёлочных металлов // Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технология.– 1968.– №8.– С.855-860.
131. Бухалова Г.А., Мордирасова И.В. Диаграммы состояния двойных систем из фторидов и метафосфатов калия и натрия // Журн. неорг. химии.– 1966.– Т.11.– №1.– С.160-163.
132. Слободяник Н.С., Нагорный П.Г., Луговая С.А. Взаимодействие диоксида олова с метафосфатом натрия в фосфато-галогенидных системах // Журн. неорг. химии.– 1982.– Т.27.– №5.– С.1228-1230.
133. Слободяник М.С., Нагорный П.Г., Скопенко В.В. Взаємодія в системі  $\text{LiPO}_3\text{-LiF-GeO}_2$  // Доп. АН УРСР.– Сер.Б.– 1980.– №2.– С.56-58.
134. Скопенко В.В., Нагорный П.Г., Григоренко Ф.Ф. Взаємодія діоксиду германію з розтопленими системами  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{-Li}_4\text{F}_4$  та  $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_3\text{F}_3$  // Вісн. Київ. Ун-ту.– Хімія.– 1980.– №21.– С.14-17.
135. Григоренко Ф.Ф., Слободяник Н.С., Голуб А.М. Изучение растворимости  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  в расплавленных фосфато-хлоридных системах // Хим. технол.– 1977.– №4.– С.13-14.

136. Григоренко Ф.Ф., Соломаха В.М., Молодкіна А.В., Слободяник М.С. Дослідження розчинності діоксиду цирконію в розтопленій системі  $KPO_3$ -KF // Вісн. Київ. Ун-ту.– Хімія.– 1974.– №15.– С.56-58.
137. Слободяник Н.С., Нагорный П.Г., Белковский Г.Д. Взаимодействие диоксида германия с фосфато-фторидными системами // Деп. в ВИНТИ.– 1982.– №1.– С.1667-1682.
138. Бухалова Г.А., Мордирсова И.В. О комплексообразовании метафосфатов и галидов щёлочных металлов // Пробл. соврем. химии коорд. соединений.– Л.: Ленинградский ун-тет.– 1968.– Вып.2.– С.96-100.
139. Mong H.J., P. Chinn S.R. Crystal structure and fluorescence lifetime of potassium neodymium orthophosphate  $K_3Nd(PO_4)_2$ , a new laser material // Mater. Resert. Bull.– 1976.– В. VII.– №4.– P.421-428.
140. Кобец Л.В., Умрейко Д.С. Фосфаты урана // Успехи химии.– 1983.– III.– Вып.6.– С.917-921.
141. Генкина Е.А., Мельников О.К., Горбунов Ю.А., Максимов Б.А., Кройер К.Д., Рабенау А. Синтез и структура нового Na, Zr-фосфата // Кристаллография.– 1987.– Т.32.– Вып.5.– С.1137-1142.
142. Тананаев И.В. Фосфаты четырёхвалентных элементов.– М.: Наука, 1972.– 95 с.
143. Грунце Г. Реорганизационные реакции в системе пятиокись фосфора – щёлочной фторид // Труды IX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии.– М.: Наука.– 1975.– С.11-12.
144. Нагорный П.Г. Взаимодействие диоксидов олова и германия в расплавленных фосфато-галогенидных системах: Дисс. канд. хим. наук: 02.00.01.– К., 1981.– 165 с.
145. Бухалова Г.А., Гольцев Ю.И., Мордирсова И.В., Чумаченко Э.Н., Долин А.И. Влияние фторидов ( $MeF_2$ ) на структуру фосфатных стёкол // "7 Всес. симп. по неорг. фторидах, Душанбе, 9-11 окт., 1984".– М., 1984.– С.74.

146. Stević S., Aleksić R. The influence of fluorine upon the thermal and mechanical properties of fluorophosphate glasses // J. Fluor. Chem.– 1985.– V.29.– №1-2.– P.72.
147. Скопенко В.В., Слободяник Н.С., Нагорный П.Г., Луговская Е.С. Взаимодействие в системах  $M_2O-P_2O_5-SnO_2$  // Журн. неорг. химии.– 1987.– Т.32.– №7.– С.1724-1728.
148. Ouward L. Untersuchungen über die phosphor Sauven. Poppelsalse von Titan, Zinn und Kupfer // Compt. Rend.– 1980.– V.III.– P.1177-1179.
149. Tordjman I., Masse R., Guitel J.C. Structure cristalline du mono phosphate  $KTiOPO_4$  // Z. Kristallogr.– 1974.– V.139.– №1-2.– P.103-105.
150. Стусь Н.В. Синтез и исследование двойных фосфатов на основе  $KTiOPO_4$ . Дисс. канд. хим. наук: 02.00.01.– К., 1991.– 160 с.
151. Urenski P., Arie A., Angert N. Polarisation reversal and domain grating in flux-grown  $KTiOPO_4$  crystal with variable potassium stoichiometry // Appl. Phys. Lett.– 2000.– 76.– P.3798-3802.
152. Яновский В.К., Воронкова В.И., Леонов А.П., Стефанович С.Ю. Сегнетоэлектрические свойства кристаллов группы  $KTiOPO_4$  // Физ. твёрд. тела.– 1985.– №8.– С.2516-2517.
153. Нагорный П.Г., Капшук А.А., Слободяник Н.С., Стусь Н.В. Синтез и структура двойного ортофосфата натрия и титана // Журн. неорг. химии.– 1989.– Т.34.– №12.– С.3030-3032.
154. Нагорный П.Г., Капшук А.А., Слободяник Н.С., Стусь Н.В. Синтез и структура двойного ортофосфата  $LiTiOPO_4$  // Журн. неорг. химии.– 1991.– Т.36.– №11.– С.2766-2769.
155. Ли Д.Ю., Сорокина Н.И., Воронкова В.И., Яновский В.К. Получение, структура и электрофизические характеристики монокристаллов  $K_{0,84}Na_{0,16}TiOPO_4$  // Кристаллография.– 1997.– Т.42.– №2.– С.255-263.
156. Thomas P.A., Tebbult I.J. and Glazer A.M. Potassium titanyl phosphate,  $KTiOPO_4$ . I. Experimental investigation of optical gyration, absolute optical chirality and twinning // Appl. Cryst.– 1991.– 24.– P.963-967.



157. Воронкова В.И., Шубенцова Е.С., Яновский В.К. Сегнетоэлектрические и физико-химические свойства твёрдых растворов  $K_{1-x}Na_xTiOPO_4$ ,  $K_{1-x}TlTiOPO_4$ ,  $Rb_{1-x}Cs_xTiOPO_4$  // Изв. АН СССР. Неорг. материалы.– 1990.– Т.26.– №1.– С.143-145.
158. Urenski P., Rosenman G. Polarization switching in KTP and family crystals // J. Mater Research.– 2001.– 16(5).– P.1493-1497.
159. Godfrey K.W., Thomas P.A., Watts B.E. The structural and optical properties of potassium titanil phosphate and its analogues // Mater. Sci and Eng.– 1991.– Т.9.– №4.– P.479-483.
160. Миль Б.Ф., Стефанович С.Ю., Буташин А.В. Фазовые переходы в новых сегнетоэлектриках семейства  $KTiOPO_4$  // Кристаллография.– 1992.– Т.37.– №6.– С.1481-1484.
161. Kasthuri K., Raghavendra P.V., Subramanian C.K. New Transition metal phosphates related to  $KTiOPO_4$ . Synthesis of  $K_{0,5}M_{0,5}M_{0,5}^I OPO_4$  ( $M=Nb, Ta$ ;  $M^I=Ti, V$ ) and  $K_{1-x}Ti_{1-x}V_xOPO_4$  // J. Solid State Chem.– 1994.– V.III.– №1.– P.41-47.
162. William T.A., Harrison and Mark L.F. Phillips. Syntheses, Structures, and Properties of  $RbScFAsO_4$  and  $CsScFAsO_4$ : Scandium-Containing Analogues of Potassium Titanil Phosphate ( $KTiOPO_4$ ) // Chem. Materials.– 1999.– V.11(12).– P.3555-3560.
163. Jannin M., Kolinsky C., Godefroy G., Jannot B. Crystal Structures and dielectric properties of compounds in the  $KTiOPO_4$ - $TlTiOPO_4$  and  $RbTiOPO_4$ - $TlTiOPO_4$  systems // Eur. J. Solid State and Inorg. Chem.– 1996.– V.33.– №7.– P.607-621.
164. Лосевская В.К., Харитоновна Е.П., Воронкова В.И. Суперинионные переходы в кристаллах  $K_{1-x}Ti_{1-x}Nb_xOPO_4$  и  $K_3Nb_3V_3O_{12}$  // Кристаллография.– 1999.– Т.44.– №1.– С.95-97.

165. Богомолов А.А., Гречишкин Р.М., Сергеев О.Н. Пирозлектрический эффект в кристаллах  $\text{KTiOPO}_4$  // Кристаллография.– 1997.– Т.42.– №3.– С.478-480.
166. Urenski P. and Rosenman G. Pyroelectric effect in  $\text{KTiOPO}_4$  and family crystals with monodomain and domain patterned structures // J. Phys. D.– 2000.– V.33.– P.2069-2073.
167. Suzuki Takahito et al. Structure refinement of Lithium ion conductors  $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  and  $\text{Li}_{3-2x}(\text{Sc}_{1-x}\text{M}_x)_2(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}$ ) with  $x=0,10$  by neutron diffraction // Solid State Ionics.– 1998.– V.113-115(1-4).– P.89-96.
168. Сигарев С.Е., Галиулин Р.В. Геометрические аспекты суперионной проводимости в кристаллах // Кристаллография.– 1985.– 30.– №5.– С.1013-1015.
169. Лунежева Е.С., Максимов Б.А., Мельников О.К. Кристаллическая структура  $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$  // Кристаллография.– 1989.– Т.34.– №5.– С.1119-1122.
170. Matcovic B., Sljukic M. Synthesis and crystallographic data of Sodium  $\text{NaU}_2(\text{PO}_4)_3$  // Croat. Chem. Acta.– 1965.– V.37.– №2.– P.115-116.
171. Sljukic M., Matcovic B., Prodic B., Scavnicar S. Preparation and crystallographic data of phosphates with common formula  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}_2^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$  // Croat. Chem. Acta.– 1967.– V.39.– №2.– P.145-148.
172. Голубев А.М., Калинин Б.Б. Цирконоподобный аспект структуры  $\text{KTh}_2(\text{PO}_4)_3$  // Кристаллография.– 1992.– Т.37.– №4.– С.1030-1032.
173. Калинин Б.Б., Голубев А.М., Тафеенко В.А., Стефанович С.Ю. Кристаллическая структура и фазовые переходы в  $\text{NaTh}_2(\text{PO}_4)_3$  // Кристаллография.– 1992.– Т.37.– №5.– С.1220-1226.
174. Крюкова А.М., Митрофанова В.А., Коршунов М.А. О взаимодействии окислов  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{GeO}_2$  с фосфатом циркония // Журн. неорг. химии.– 1976.– Т.21.– №4.– С.1125-1126.
175. А. с. №53898766 СССР, кл. С01В25/3. Способ получения смешанных фосфатов и арсенатов элементов I и IV групп / Крюкова А.М.,

- Митрофанова В.А., Воробьёва Н.Б., Коршунов М.А. (СССР). Оpubл. 14.01.1977.
176. Hagman Lasr-Ove, Kierkegard Pedro. The crystal structure of  $\text{NaM}_2^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{M}^{\text{IV}} - \text{Ge, Ti, Zr}$  // Acta. Chem. Scan.– 1968.– V.22.– №6.– P.1822-1832.
177. Winand J.-M., Rulmont A., Tarte P. Synthesis and Study of New Compounds  $(\text{M}^{\text{I}})(\text{N}^{\text{IV}})_2(\text{PO}_4)_3$  with Nasicon-like Structure ( $\text{M}=\text{Ag, Cu}$ ;  $\text{N}=\text{Ge, Hf, Sn, Ti, Zr}$ ) // J. Solid State Chem.– 1993.– V.107.– №2.– P.356-361.
178. Bogusz W., Krok F., Jakubowski W. Electrical conductivity of  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$  // Phys. status. solidi.– 1981.– A.66.– №2.– P.113-116.
179. Brochu R., Cherkaoui F., Delmas G., Olazcuaga R., Le Flem G. Sur les nouveaux conducteurs ioniques des formule  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{In}_x(\text{PO}_4)_3$   $0 < x < 1.85$  // C. r. Acad. Sc.– 1979.– V.289.– №3.– P.85-92.
180. Miyajima Y., Saito Y., Matsuoka M., Yamamoto Y. Ionic conductivity of NASICON-type  $\text{Na}_{1+x}\text{M}_x\text{Zr}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$  ( $\text{M}$ : Yb, Er, Dy) // Solid State Ionics.– 1996.– V.84(1-2).– P.61-64.
181. Gopalakrishna G.S., Kulkarni A.B. Synthesis and characterization on  $\text{NaNi}_2\text{ZrP}_3\text{O}_{12}$  crystals // J. Mater. Sci. Lett.– 1986.– 5.– №5.– P.519-521.
182. Santoro R.P., Newnhan R.E., Segal D.J. Magnetic properties of  $\text{LiCoPO}_4$  and  $\text{LiNiPO}_4$  // J. Phys. and Chem. Solids.– 1966.– 27.– №67.– P.1192-1193.
183. Pisarev R.V., Kizhaev S.A., Jamet J.P., Ferré J. Optical bire fréngence, domain structure, and dielectric permittivity of  $\text{KTiOPO}_4$  (КТР) at low temperature // Solid State Commun.– 1989.– 72.– №2.– P.155-158.
184. Орлова А.И., Петьков В.И., Гульянова С.Г., Ермилова М.М. Каталитические свойства новых сложных ортофосфатов циркония и железа // Журн. физ. химии.– 1999.– Т.73.– №11.– С.1965-1967.
185. Kornberg A. Biochemistry of inorganic Polyphosphates: Cellular and Molecular Biology // Am. Soc. for Microbiology.– 1994.– С.34.– P.204-210.
186. Griffith E.J. // CHEMTECH.– 1992.– №4.– P.220.

187. Крешков А.П. Основы аналитической химии.– М.: Химия, 1970.– С.254-256.
188. Пятницкий И.В. Аналитическая химия Со.– М.: Наука, 1966.– 260 с.
189. Пешкова В.М., Савостина В.М. Аналитическая химия Ni.– М.: Наука, 1966.– 204 с.
190. Нагорний П.Г., Лаврик Р.В., Петренко О.В. Синтез фосфатів мангану (III) // Укр. хім. журн.– 2002.– Т.68, №7.– С.25-27.
191. Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А. Практическое руководство по неорганическому анализу.– М.: Госхимиздат, 1960.– 1111 с.
192. Брицке М.Е. Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ.– М.: Химия, 1982.– 224 с.
193. Sheldrick G.M. SHELX-97. A program for crystal structure refinement. Release 97-2.– University of Göttingend, Germany, 1997.
194. Карлин Р.Л. Магнетохимия: пер. с англ.– М.: Мир, 1989.– 400 с.
195. Калинин В.Т. Введение в магнетохимию.– М.: Наука, 1980.– 302 с.
196. O'Connor C.J. Magnetochemistry – advances inventory and experimentation // Prog. Inorg. Chem.– 1982.– V.29.
197. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Двойные моно- и дифосфаты (под ред. И.В. Тананаева).– М.: Наука, 1990.
198. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений.– М.: Мир, 1987.
199. Волков С.В., Буряк Н.И., Бандур В.А. Координация кобальта (II) в фосфатных и хлоридных расплавах // Журн. неорг. химии.– 1987.– Т.32.– Вып.11.– С.2634-2638.
200. Драго Р. Физические методы в химии: пер. с англ.– М.: Мир, 1981.

## ДОДАТКИ

Результати магнетохімічного дослідження фосфату  $\text{KMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ 

Т, К	$\chi \cdot 10^2$ , м <sup>3</sup> /моль	1/ $\chi$	$\chi$ Т	$\mu_{\text{эф.}}$ , М.Б.
300,00	0,00269	17,3	17,3	11,8
290,24	0,00278	16,7	17,3	11,8
280,17	0,00288	16,2	17,3	11,8
270,18	0,00299	15,6	17,3	11,8
260,17	0,00310	15,1	17,3	11,8
250,16	0,00322	14,5	17,3	11,7
240,16	0,00335	13,9	17,2	11,7
230,15	0,00349	13,4	17,2	11,7
220,16	0,00364	12,8	17,2	11,7
210,14	0,00381	12,3	17,1	11,7
200,13	0,00399	11,7	17,1	11,7
190,06	0,00419	11,1	17,1	11,7
180,09	0,00442	10,6	17,0	11,7
170,08	0,00467	10,0	17,0	11,7
160,07	0,00495	9,45	16,9	11,6
150,07	0,00526	8,89	16,9	11,6
140,05	0,00562	8,32	16,8	11,6
130,05	0,00603	7,76	16,8	11,6
120,05	0,00650	7,20	16,7	11,5
110,05	0,00705	6,64	16,6	11,5
100,05	0,00770	6,08	16,5	11,5
90,04	0,00848	5,52	16,3	11,4
80,03	0,00944	4,96	16,1	11,4
75,02	0,0100	4,68	16,0	11,3
70,05	0,0106	4,40	15,9	11,3
65,04	0,0114	4,12	15,8	11,2
60,02	0,0122	3,85	15,6	11,2
55,02	0,0131	3,57	15,4	11,1
50,01	0,0143	3,29	15,2	11,0
48,01	0,0148	3,17	15,1	11,0
46,01	0,0153	3,07	15,0	11,0
44,01	0,0159	2,95	14,9	10,9
42,01	0,0165	2,84	14,8	10,9
40,00	0,0172	2,73	14,7	10,8
38,00	0,0179	2,62	14,5	10,8

## Продовження додатку А.1.

T, K	$\chi \cdot 10^2, \text{м}^3/\text{моль}$	$1/\chi$	$\chi T$	$\mu_{\text{эф.}}, \text{М.Б.}$
36,00	0,0187	2,51	14,4	10,7
34,00	0,0195	2,40	14,2	10,6
32,00	0,0205	2,29	14,0	10,6
30,00	0,0215	2,18	13,8	10,5
28,00	0,0227	2,07	13,5	10,4
26,00	0,0240	1,96	13,3	10,3
24,00	0,0254	1,85	13,0	10,2
22,00	0,0270	1,74	12,7	10,1
20,00	0,0288	1,63	12,3	9,91
19,00	0,0298	1,58	12,1	9,82
18,00	0,0308	1,52	11,8	9,72
17,00	0,0319	1,47	11,6	9,62
16,00	0,0331	1,42	11,3	9,50
15,00	0,0343	1,37	11,0	9,37
14,00	0,0357	1,31	10,7	9,23
13,00	0,0370	1,27	10,3	9,06
12,00	0,0384	1,22	9,83	8,87
11,00	0,0398	1,18	9,32	8,64
10,01	0,0400	1,17	8,53	8,26
9,01	0,0407	1,15	7,81	7,90
8,01	0,0418	1,12	7,14	7,56
7,51	0,0426	1,10	6,81	7,38
7,01	0,0435	1,08	6,49	7,21
6,51	0,0445	1,05	6,18	7,03
6,01	0,0458	1,02	5,86	6,85
5,51	0,0473	0,993	5,55	6,66
5,01	0,0490	0,957	5,23	6,47
4,51	0,0510	0,919	4,90	6,26
4,01	0,0535	0,877	4,57	6,04

Результати магнетохімічного дослідження фосфату  $\text{NaMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ 

Т, К	$\chi \cdot 10^2$ , м <sup>3</sup> /моль	1/ $\chi$	$\chi$ Т	$\mu_{\text{эф.}}$ , М.Б.
300,02	0,00187	12,5	24,0	13,8
290,25	0,00194	12,1	24,0	13,8
280,19	0,00201	11,7	24,0	13,8
270,18	0,00208	11,3	23,9	13,8
260,17	0,00215	10,9	23,9	13,8
250,17	0,00224	10,5	23,9	13,8
240,17	0,00233	10,1	23,8	13,8
230,11	0,00243	9,68	23,8	13,8
220,17	0,00253	9,27	23,7	13,8
210,15	0,00265	8,87	23,7	13,8
200,13	0,00278	8,46	23,6	13,8
190,11	0,00292	8,06	23,6	13,7
180,09	0,00307	7,65	23,5	13,7
170,08	0,00324	7,25	23,5	13,7
160,07	0,00344	6,84	23,4	13,7
150,06	0,00365	6,44	23,3	13,7
140,07	0,00390	6,03	23,2	13,6
130,06	0,00418	5,63	23,1	13,6
120,06	0,00450	5,22	23,0	13,6
110,05	0,00488	4,82	22,8	13,5
100,05	0,00533	4,42	22,7	13,5
90,04	0,00587	4,01	22,4	13,4
80,03	0,00652	3,61	22,2	13,3
75,02	0,00691	3,41	22,0	13,3
70,04	0,00734	3,21	21,8	13,2
65,03	0,00783	3,01	21,6	13,1
60,03	0,00839	2,81	21,4	13,1
55,02	0,00903	2,61	21,1	13,0
50,01	0,00978	2,41	20,8	12,9
48,01	0,0101	2,33	20,6	12,8
46,01	0,0105	2,25	20,5	12,8
44,01	0,0109	2,17	20,3	12,7
42,00	0,0113	2,09	20,1	12,7
40,00	0,0117	2,01	19,9	12,6
38,01	0,0122	1,93	19,7	12,5



## Продовження додатку А.2.

T, К	$\chi \cdot 10^2, \text{м}^3/\text{МОЛЬ}$	$1/\chi$	$\chi T$	$\mu_{\text{эф.}}, \text{М.Б.}$
36,00	0,0127	1,85	19,4	12,5
34,00	0,0133	1,77	19,2	12,4
32,00	0,0139	1,70	18,9	12,3
30,00	0,0146	1,62	18,5	12,2
28,00	0,0153	1,54	18,2	12,1
26,00	0,0161	1,46	17,8	11,9
24,00	0,0170	1,39	17,3	11,8
22,00	0,0180	1,31	16,8	11,6
20,00	0,0190	1,24	16,1	11,4
19,80	0,0191	1,23	16,1	11,3
19,60	0,0193	1,22	16,0	11,3
19,40	0,0194	1,22	15,9	11,3
19,20	0,0195	1,21	15,9	11,3
19,00	0,0196	1,20	15,8	11,2
18,80	0,0197	1,19	15,7	11,2
18,60	0,0198	1,19	15,7	11,2
18,40	0,0200	1,18	15,6	11,2
18,20	0,0201	1,17	15,5	11,1
18,00	0,0202	1,17	15,4	11,1
17,80	0,0203	1,16	15,4	11,1
17,60	0,0205	1,15	15,3	11,1
17,40	0,0206	1,15	15,2	11,0
17,20	0,0207	1,14	15,1	11,0
17,00	0,0208	1,13	15,0	11,0
16,80	0,0210	1,12	14,9	10,9
16,60	0,0211	1,12	14,9	10,9
16,40	0,0212	1,11	14,8	10,9
16,20	0,0213	1,10	14,7	10,8
16,00	0,0215	1,10	14,6	10,8
15,80	0,0216	1,09	14,5	10,8
15,60	0,0217	1,08	14,4	10,7
15,40	0,0219	1,08	14,3	10,7
15,20	0,0220	1,07	14,2	10,7
15,00	0,0221	1,07	14,1	10,6
14,80	0,0223	1,06	14,0	10,6
14,60	0,0224	1,05	13,9	10,5
14,40	0,0225	1,05	13,8	10,5
14,20	0,0226	1,04	13,6	10,4

## Продовження додатку А.2.

T, К	$\chi \cdot 10^2, \text{м}^3/\text{МОЛЬ}$	$1/\chi$	$\chi T$	$\mu_{\text{эф.}}, \text{М.Б.}$
14,00	0,0228	1,04	13,5	10,4
13,80	0,0229	1,03	13,4	10,4
13,60	0,0230	1,02	13,3	10,3
13,40	0,0231	1,02	13,2	10,3
13,20	0,0232	1,01	13,0	10,2
13,00	0,0234	1,01	12,9	10,2
12,80	0,0235	1,00	12,7	10,1
12,60	0,0236	1,00	12,6	10,0
12,40	0,0237	0,996	12,5	9,98
12,20	0,0238	0,992	12,3	9,92
12,00	0,0238	0,989	12,1	9,85
11,79	0,0239	0,986	12,0	9,78
11,59	0,0239	0,985	11,8	9,70
11,39	0,0237	0,994	11,5	9,57
11,19	0,0235	1,00	11,1	9,44
11,00	0,0233	1,01	10,9	9,32
10,80	0,0231	1,02	10,6	9,20
10,60	0,0229	1,03	10,3	9,08
10,40	0,0228	1,03	10,1	8,97
10,20	0,0227	1,04	9,81	8,86
10,00	0,0226	1,04	9,57	8,75
9,80	0,0224	1,05	9,34	8,64
9,60	0,0223	1,06	9,10	8,53
9,40	0,0222	1,06	8,87	8,42
9,20	0,0221	1,06	8,64	8,31
9,00	0,0221	1,07	8,42	8,21
8,80	0,0220	1,07	8,20	8,10
8,60	0,0219	1,08	7,99	7,99
8,40	0,0218	1,08	7,78	7,89
8,20	0,0217	1,08	7,57	7,78
8,00	0,0217	1,09	7,36	7,67
7,80	0,0216	1,09	7,16	7,57
7,60	0,0216	1,09	6,96	7,46
7,40	0,0215	1,09	6,76	7,36
7,20	0,0215	1,10	6,57	7,25
7,00	0,0215	1,10	6,38	7,14
6,80	0,0214	1,10	6,19	7,04

## Продовження додатку А.2.

T, К	$\chi \cdot 10^2, \text{ м}^3/\text{МОЛЬ}$	$1/\chi$	$\chi T$	$\mu_{\text{эф.}}, \text{ М.Б.}$
6,60	0,0214	1,10	6,00	6,93
6,40	0,0214	1,10	5,82	6,82
6,20	0,0214	1,10	5,64	6,71
6,00	0,0214	1,10	5,46	6,61
5,80	0,0215	1,10	5,28	6,50
5,61	0,0215	1,10	5,11	6,39
5,40	0,0215	1,09	4,94	6,28
5,20	0,0216	1,09	4,77	6,18
5,00	0,0217	1,09	4,60	6,07
4,80	0,0218	1,08	4,44	5,96
4,60	0,0219	1,08	4,28	5,85
4,39	0,0221	1,07	4,11	5,73
4,20	0,0222	1,06	3,96	5,63
4,00	0,0225	1,05	3,82	5,53

Довжини зв'язків (Å) в структурі  $\text{LiCo}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ .

Відстань	Å	Відстань	Å
Co(1)-O(1)#1	2,050(7)	P(3)-O(7)	1,516(4)
Co(1)-O(4)#2	2,068(9)	P(3)-O(5)	1,636(2)
Co(1)-O(6)#3	2,108(1)	O(1)-Co(1)#1	2,050(7)
Co(1)-O(7)#4	2,111(3)	O(2)-Co(1)#7	2,122(0)
Co(1)-O(2)#5	2,122(0)	O(2)-Co(1)#8	2,122(0)
Co(1)-O(1)	2,172(8)	O(4)-Co(1)#2	2,068(9)
Co(1)-Li(1)#5	3,043(0)	O(4)-Li(1)#9	2,094(8)
P(1)-O(2)	1,516(2)	O(6)-Li(1)#9	1,989(2)
P(1)-O(1)#6	1,523(8)	O(6)-Co(1)#10	2,108(1)
P(1)-O(1)	1,523(8)	O(7)-Co(1)#11	2,111(3)
P(1)-O(3)	1,610(9)	O(7)-Co(1)#9	2,111(3)
P(2)-O(4)	1,492(1)	Li(1)-O(6)#12	1,989(2)
P(2)-O(4)#6	1,492(1)	Li(1)-O(6)#4	1,989(2)
P(2)-O(3)	1,561(2)	Li(1)-O(4)#4	2,094(8)
P(2)-O(5)	1,578(2)	Li(1)-O(4)#12	2,094(8)
P(3)-O(6)	1,507(1)	Li(1)-Co(1)#7	3,043(1)
P(3)-O(6)#6	1,507(1)	Li(1)-Co(1)#13	3,043(1)

Операції симетрії для отримання позицій еквівалентних атомів:

#1  $-x+2,-y,-z+1$ ; #2  $-x+1,-y,-z+1$ ; #3  $x+1,y,z-1$ ; #4  $x,y,z-1$ ; #5  $x+1,y,z$ ; #6  $x,-y+1/2,z$ ; #7  $x-1,y,z$ ; #8  $x-1,-y+1/2,z$ ; #9  $x,y,z+1$ ; #10  $x-1,y,z+1$ ; #11  $x,-y+1/2,z+1$ ; #12  $-x,-y,-z+1$ ; #13  $-x+1,-y,-z$ .

Довжини зв'язків (Å) в структурі  $\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ .

Відстань	Å	Відстань	Å
Mn(1)-O(5)	2,109(2)	Mn(1)-O(6)	2,148(2)
Mn(1)-O(8)	2,165(3)	Mn(1)-O(1)	2,168(2)
Mn(1)-O(12)	2,218(2)	Mn(1)-O(7)	2,294(2)
Mn(1)-Li(3)#2	3,017(7)	Mn(1)-Li(1)#4	3,174(5)
Mn(1)-Li(4)#3	3,177(6)	Mn(2)-O(13)	2,113(3)
Mn(2)-O(1)	2,148(2)	Mn(2)-O(10)	2,154(2)
Mn(2)-O(2)	2,162(2)	Mn(2)-O(12)	2,240(2)
Mn(2)-Li(2)#3	3,305(6)	Mn(2)-Li(1)#4	3,324(6)
P(1)-O(3)	1,495(3)	P(1)-O(1)	1,526(2)
P(1)-O(2)#4	1,535(3)	P(1)-O(4)	1,609(2)
P(1)-Li(4)#1	3,012(7)	P(1)-Li(2)	3,017(6)
P(1)-Li(2)#3	3,093(6)	P(4)-O(14)	1,503(3)
P(4)-O(13)#1	1,515(3)	P(4)-O(12)#4	1,543(2)
P(4)-O(11)	1,597(2)	P(4)-Li(4)	2,965(7)
P(4)-Li(3)	3,042(7)	P(2)-O(6)#4	1,506(2)
P(2)-O(7)#2	1,524(3)	P(2)-O(5)	1,522(3)
P(2)-O(4)#4	1,606(2)	P(2)-Li(4)#3	2,791(7)
P(2)-Li(3)#2	2,964(7)	P(2)-Li(3)	3,014(7)
P(3)-O(9)	1,493(2)	P(3)-O(8)	1,513(3)
P(3)-O(10)#2	1,539(3)	P(3)-O(11)	1,616(2)
P(3)-Li(2)	2,984(6)	P(3)-Li(2)#4	3,031(6)
P(3)-Li(1)#4	3,035(6)	O(9)-Li(2)	1,887(6)
O(9)-Li(1)	1,993(6)	O(8)-Li(1)#4	2,000(6)
O(3)-Li(2)#3	1,943(6)	O(3)-Li(2)	1,969(6)
O(5)-Li(3)#2	1,953(7)	O(5)-Li(4)#3	2,331(7)
O(14)-Li(3)	1,870(7)	O(14)-Li(4)	1,951(7)
O(6)-P(2)#4	1,506(2)	O(6)-Li(4)#3	1,984(7)
O(7)-P(2)#2	1,524(3)	O(7)-Li(3)#2	1,964(7)
O(7)-Li(4)#4	2,223(7)	O(12)-P(4)#4	1,543(2)
O(12)-Li(1)#4	2,312(6)	O(2)-P(1)#4	1,535(3)
O(2)-Li(4)#4	1,969(7)	O(2)-Li(3)#1	2,246(9)
O(10)-P(3)#2	1,539(3)	O(10)-Li(2)#3	2,012(6)
O(10)-Li(1)#4	2,314(6)	O(13)-P(4)#1	1,515(3)
O(13)-Li(1)#3	2,082(6)	O(4)-P(2)#4	1,606(2)
Li(4)-O(2)#4	1,969(7)	Li(4)-O(6)#3	1,984(7)
Li(4)-O(7)#4	2,223(7)	Li(4)-O(5)#3	2,331(7)
Li(4)-P(2)#3	2,791(7)	Li(4)-Li(3)#4	2,930(1)

## Продовження додатку Б.2.

Відстань	Å	Відстань	Å
Li(4)-P(1)#1	3,012(7)	Li(4)-Li(3)	3,110(1)
Li(4)-Li(3)#3	3,140(1)	Li(4)-Mn(1)#3	3,177(6)
Li(1)-O(8)#4	2,000(6)	Li(1)-O(13)#3	2,082(6)
Li(1)-O(12)#4	2,312(6)	Li(1)-O(10)#4	2,314(6)
Li(1)-P(3)#4	3,035(5)	Li(1)-Li(2)	3,082(8)
Li(1)-Mn(1)#4	3,174(5)	Li(1)-Mn(2)#4	3,324(6)
Li(1)-Li(1)#3	3,410(1)	Li(1)-Li(2)#2	3,434(8)
Li(2)-O(3)#3	1,943(6)	Li(2)-O(10)#3	2,012(6)
Li(2)-Li(2)#3	2,700(1)	Li(2)-P(3)#4	3,031(6)
Li(2)-P(1)#3	3,093(6)	Li(2)-Mn(2)#3	3,305(6)
Li(2)-Li(1)#2	3,434(8)	Li(3)-O(5)#2	1,953(7)
Li(3)-O(7)#2	1,964(7)	Li(3)-O(2)#1	2,246(9)
Li(3)-Li(4)#4	2,930(1)	Li(3)-P(2)#2	2,964(7)
Li(3)-Mn(1)#2	3,017(7)	Li(3)-Li(4)#3	3,140(1)

Операції симетрії для отримання позицій еквівалентних атомів:

#1 x, y, z; #2 -x+1/2, y+1/2, -z; #3 -x, -y, -z; #4 x-1/2, -y-1/2, z.

Координати атомів ( $\times 10^4$ ) і еквівалентні теплові поправки ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) для  
структури  $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ .

<i>Атом</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>
Mn(1)	3500(2)	7382(1)	2648(1)	9(1)
Mn(2)	2731(2)	3915(1)	2137(1)	11(1)
P(1)	2938(3)	7342(2)	-425(2)	12(1)
P(2)	-691(3)	8884(2)	-2107(2)	14(1)
P(3)	5751(2)	6623(2)	5429(2)	8(1)
P(4)	8722(3)	6413(2)	3166(2)	10(1)
O(1)	3759(10)	7796(7)	517(5)	26(1)
O(2)	4384(9)	7433(6)	-1659(5)	22(1)
O(3)	2333(9)	5754(6)	249(5)	22(1)
O(4)	801(8)	8726(6)	-994(5)	17(1)
O(5)	-2763(8)	10034(6)	-1938(6)	21(1)
O(6)	457(10)	9444(8)	-3458(6)	34(2)
O(7)	-966(10)	7203(7)	-1628(8)	35(2)
O(8)	3823(8)	7300(6)	4623(5)	16(1)
O(9)	6507(8)	7905(6)	5591(5)	14(1)
O(10)	5537(8)	5282(5)	6810(4)	13(1)
O(11)	7653(8)	5779(6)	4650(5)	14(1)
O(12)	6911(8)	7440(7)	2230(5)	20(1)
O(13)	9775(8)	4887(7)	2957(5)	20(1)
O(14)	10216(8)	7368(6)	3137(6)	22(1)
Na(1)	-281(4)	12082(3)	-5222(3)	12(1)
Na(2)	4073(8)	9845(5)	-3440(5)	56(1)
Na(3)	2203(10)	4640(9)	-1137(8)	88(3)
Na(4)	5000	10000	0	75(9)
Na(4A)	-1635(28)	9343(21)	529(17)	120(6)

Довжини зв'язків (Å) в структурі Na<sub>2</sub>MnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Відстань	Å	Відстань	Å
Mn(1)-O(14)#1	2,126(5)	P(3)-O(8)	1,496(5)
Mn(1)-O(5)#2	2,169(5)	P(3)-O(9)	1,531(5)
Mn(1)-O(8)	2,200(5)	P(3)-O(10)	1,532(5)
Mn(1)-O(12)	2,211(5)	P(3)-O(11)	1,604(5)
Mn(1)-O(1)	2,202(5)	P(3)-Mn(2)#3	2,825(2)
Mn(1)-O(10)#3	2,261(5)	P(3)-Na(2)#8	3,160(4)
Mn(1)-Na(4)	3,149(2)	P(3)-Na(1)#2	3,448(3)
Mn(1)-Na(1)#2	3,365(3)	P(4)-O(14)	1,505(5)
Mn(1)-Na(3)#4	3,497(6)	P(4)-O(13)	1,516(5)
Mn(1)-Na(4A)#2	3,670(2)	P(4)-O(12)	1,527(5)
Mn(2)-O(7)#5	2,061(6)	P(4)-O(11)	1,594(5)
Mn(2)-O(3)	2,074(5)	P(4)-Na(3)#4	2,996(5)
Mn(2)-O(2)#4	2,079(5)	P(4)-Na(4A)#9	3,040(2)
Mn(2)-O(13)#1	2,118(5)	O(1)-Na(4)	2,281(6)
Mn(2)-O(10)#3	2,230(5)	O(1)-Na(4A)#2	2,530(2)
Mn(2)-O(9)#3	2,406(5)	O(1)-Na(3)#4	2,931(8)
Mn(2)-P(3)#3	2,825(2)	O(2)-Mn(2)#4	2,079(5)
Mn(2)-Na(3)#5	3,295(5)	O(2)-Na(2)	2,281(6)
Mn(2)-Na(1)#6	3,327(3)	O(3)-Na(3)	2,268(7)
Mn(2)-Na(2)#4	3,406(5)	O(4)-Na(4A)	2,260(2)
Mn(2)-Na(3)	3,488(6)	O(4)-Na(4A)#2	2,330(2)
P(1)-O(1)	1,511(6)	O(5)-Mn(1)#2	2,169(5)
P(1)-O(2)	1,503(5)	O(5)-Na(4)#1	2,367(6)
P(1)-O(3)	1,510(5)	O(5)-Na(4A)	2,710(2)
P(1)-O(4)	1,621(5)	O(5)-Na(2)#1	2,964(8)
P(1)-Na(4A)#2	2,980(2)	O(6)-Na(1)	2,407(7)
P(1)-Na(3)	3,201(6)	O(6)-Na(1)#7	2,499(7)
P(1)-Na(2)	3,273(4)	O(6)-Na(2)	2,511(9)
P(1)-Na(4A)	3,320(2)	O(7)-Mn(2)#5	2,061(6)
P(1)-Na(4)	3,422(2)	O(7)-Na(3)	2,628(8)
P(2)-O(6)	1,495(6)	O(7)-Na(3)#5	2,937(1)
P(2)-O(5)	1,517(5)	O(8)-Na(1)#2	2,272(5)
P(2)-O(7)	1,513(6)	O(9)-Mn(2)#3	2,406(5)
P(2)-O(4)	1,636(5)	O(9)-Na(2)#8	2,426(6)
P(2)-Na(4A)	3,060(2)	O(9)-Na(1)#8	2,436(5)
P(2)-Na(1)#7	3,365(3)	O(9)-Na(2)#10	2,550(7)
P(2)-Na(2)	3,409(5)		



## Продовження додатку Б.4.

Відстань	Å	Відстань	Å
O(10)-Mn(2)#3	2,230(5)	Na(2)-Na(2)#15	3,368(1)
O(10)-Mn(1)#3	2,261(5)	Na(2)-Mn(2)#4	3,406(5)
O(10)-Na(3)#10	2,829(1)	Na(2)-Na(4A)#2	3,620(2)
O(12)-Na(4A)#9	2,280(2)	Na(3)-O(13)#4	2,364(7)
O(12)-Na(3)#4	2,593(7)	Na(3)-O(12)#4	2,593(7)
O(12)-Na(4)	2,789(5)	Na(3)-O(10)#14	2,829(1)
O(13)-Mn(2)#9	2,118(5)	Na(3)-O(1)#4	2,931(8)
O(13)-Na(3)#4	2,364(7)	Na(3)-O(7)#5	2,937(1)
O(13)-Na(1)#11	2,575(6)	Na(3)-P(4)#4	2,996(5)
O(14)-Mn(1)#9	2,126(5)	Na(3)-Mn(2)#5	3,295(5)
O(14)-Na(1)#8	2,588(6)	Na(3)-Mn(1)#4	3,496(6)
O(14)-Na(4A)#9	2,930(2)	Na(4)-Na(4A)#2	2,220(2)
Na(1)-O(8)#2	2,272(5)	Na(4)-Na(4A)#9	2,220(2)
Na(1)-O(9)#8	2,436(5)	Na(4)-O(1)#8	2,281(6)
Na(1)-O(6)#7	2,499(7)	Na(4)-O(5)#2	2,367(6)
Na(1)-O(13)#2	2,575(6)	Na(4)-O(5)#9	2,367(6)
Na(1)-O(14)#8	2,588(6)	Na(4)-O(12)#8	2,789(5)
Na(1)-Mn(2)#13	3,327(3)	Na(4)-Mn(1)#8	3,149(2)
Na(1)-P(2)#7	3,365(3)	Na(4)-P(1)#8	3,422(2)
Na(1)-Mn(1)#2	3,365(3)	Na(4A)-Na(4)#1	2,220(2)
Na(1)-Na(2)	3,381(6)	Na(4A)-O(12)#1	2,280(2)
Na(1)-P(3)#2	3,448(3)	Na(4A)-O(4)#2	2,330(2)
Na(1)-Na(1)#7	3,659(5)	Na(4A)-O(1)#2	2,530(2)
Na(2)-O(9)#8	2,426(6)	Na(4A)-Na(4A)#2	2,630(2)
Na(2)-O(9)#14	2,550(7)	Na(4A)-P(1)#2	2,980(2)
Na(2)-O(5)#9	2,964(8)	Na(4A)-O(14)#2	2,930(2)
Na(2)-P(3)#8	3,160(4)	Na(4A)-P(4)#1	3,040(2)

Операції симетрії для отримання позицій еквівалентних атомів:

- #1  $x-1, y, z$ ; #2  $-x, -y+2, -z$ ; #3  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; #4  $-x+1, -y+1, -z$ ; #5  $-x, -y+1, -z$ ;  
 #6  $x, y-1, z+1$ ; #7  $-x, -y+2, -z-1$ ; #8  $-x+1, -y+2, -z$ ; #9  $x+1, y, z$ ; #10  $x, y, z+1$ ;  
 #11  $x+1, y-1, z+1$ ; #12  $x-1, y+1, z-1$ ; #13  $x, y+1, z-1$ ; #14  $x, y, z-1$ ;  
 #15  $-x+1, -y+2, -z-1$ .

Координати атомів ( $\times 10^4$ ) і еквівалентні теплові поправки ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) для структури  $\text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ .

<i>Атом</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>
Co(1)	1433(2)	2634(1)	7356(1)	10(1)
Co(2)	7755(2)	3918(1)	2158(1)	10(1)
P(1)	7880(3)	7321(2)	-382(2)	11(1)
P(2)	4287(3)	8927(2)	-2152(2)	15(1)
P(3)	3760(3)	6397(2)	3184(2)	11(1)
P(4)	711(3)	6595(2)	5469(2)	9(1)
O(1)	7082(10)	5784(7)	346(6)	24(1)
O(2)	9386(9)	7303(7)	-1603(6)	25(1)
O(3)	8773(9)	7774(7)	555(5)	21(1)
O(4)	5807(8)	8807(6)	-1040(5)	16(1)
O(5)	2164(8)	10105(6)	-2021(5)	16(1)
O(6)	3977(11)	7229(8)	-1657(9)	40(2)
O(7)	5493(11)	9497(12)	-3521(7)	53(2)
O(8)	4812(9)	4837(7)	2993(6)	22(1)
O(9)	1906(8)	7454(7)	2261(5)	20(1)
O(10)	5320(9)	7338(7)	3168(6)	24(1)
O(11)	2658(9)	5755(6)	4697(5)	16(1)
O(12)	-1236(9)	7292(7)	4628(5)	18(1)
O(13)	1470(9)	7895(6)	5648(5)	17(1)
O(14)	502(8)	5221(6)	6857(5)	13(1)
Na(1)	9247(7)	9859(4)	-3344(4)	39(1)
Na(2)	2877(7)	5480(6)	1050(5)	49(1)
Na(4)	0	0	0	88(4)
Na(4A)	2854(52)	-630(18)	424(16)	144(11)
Na(3)	4760(4)	2094(3)	4799(2)	2(1)

Довжини зв'язків (Å) в структурі  $\text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ .

Відстань	Å	Відстань	Å
Co(1)-O(10)#1	2,055(6)	P(2)-Na(4A)#9	2,970(2)
Co(1)-O(5)#2	2,097(5)	P(2)-Na(3)#6	3,327(3)
Co(1)-O(9)#3	2,116(5)	P(2)-Na(1)	3,411(5)
Co(1)-O(3)#1	2,134(5)	P(2)-Na(1)#10	3,420(5)
Co(1)-O(14)	2,165(5)	P(2)-Na(3)#11	3,423(3)
Co(1)-O(12)#3	2,164(5)	P(3)-O(10)	1,499(6)
Co(1)-Na(4)#4	3,089(1)	P(3)-O(8)	1,511(6)
Co(1)-Na(3)	3,332(2)	P(3)-O(9)	1,515(5)
Co(1)-Na(4A)#4	3,480(2)	P(3)-O(11)	1,604(5)
Co(1)-Na(2)#3	3,451(4)	P(3)-Na(2)	2,988(4)
Co(2)-O(2)#5	2,006(6)	P(3)-Na(4A)#9	3,120(2)
Co(2)-O(6)#6	2,015(6)	P(3)-Na(3)#1	3,448(3)
Co(2)-O(1)	2,019(5)	P(4)-O(12)	1,497(5)
Co(2)-O(8)	2,062(5)	P(4)-O(13)	1,525(5)
Co(2)-O(14)#1	2,170(5)	P(4)-O(14)	1,527(5)
Co(2)-O(13)#1	2,310(5)	P(4)-O(11)	1,588(5)
Co(2)-P(4)#1	2,732(2)	P(4)-Co(2)#1	2,732(2)
Co(2)-Na(2)	3,241(4)	P(4)-Na(1)#12	3,141(4)
Co(2)-Na(3)	3,258(2)	P(4)-Na(3)#1	3,369(3)
Co(2)-Na(1)#5	3,310(4)	P(4)-Na(3)#3	3,375(3)
Co(2)-Na(2)#6	3,384(4)	O(1)-Na(2)#6	2,289(7)
P(1)-O(3)	1,505(5)	O(1)-Na(2)	2,720(8)
P(1)-O(2)	1,505(6)	O(2)-Co(2)#5	2,006(6)
P(1)-O(1)	1,503(6)	O(2)-Na(1)	2,325(7)
P(1)-O(4)	1,624(5)	O(3)-Co(1)#1	2,134(5)
P(1)-Na(4A)#6	2,980(2)	O(3)-Na(4)#7	2,238(5)
P(1)-Na(2)#6	3,181(4)	O(3)-Na(4A)#6	2,400(2)
P(1)-Na(1)	3,242(4)	O(3)-Na(2)#8	2,841(7)
P(1)-Na(4)#7	3,363(2)	O(4)-Na(4A)#9	2,340(2)
P(1)-Na(2)#8	3,450(4)	O(4)-Na(4A)#6	2,470(2)
P(2)-O(5)	1,513(5)	O(5)-Co(1)#11	2,097(5)
P(2)-O(7)	1,506(7)	O(5)-Na(4)#9	2,371(5)
P(2)-O(6)	1,505(7)	O(5)-Na(4A)#9	2,540(2)
P(2)-O(4)	1,631(5)	O(6)-Na(2)#6	2,654(7)

## Продовження додатку Б.6.

Відстань	Å	Відстань	Å
O(5)-Na(1)#10	2,660(7)	Na(2)-O(6)#6	2,654(7)
O(6)-Co(2)#6	2,015(6)	Na(2)-O(3)#10	2,841(7)
O(6)-Na(2)	2,779(1)	Na(2)-O(14)#3	2,848(7)
O(7)-Na(3)#11	2,312(9)	Na(2)-P(1)#6	3,181(4)
O(7)-Na(3)#6	2,487(1)	Na(2)-Co(2) #6	3,384(4)
O(7)-Na(1)	2,562(1)	Na(4)-Na(4A)	1,820(3)
O(8)-Na(2)	2,407(7)	Na(4)-Na(4A)#15	1,820(3)
O(8)-Na(3)	2,488(7)	Na(4)-O(3)#6	2,238(5)
O(9)-Co(1)#3	2,116(5)	Na(4)-O(3)#16	2,238(5)
O(9)-Na(4A)#9	2,180(2)	Na(4)-O(5)#17	2,371(5)
O(9)-Na(2)	2,588(7)	Na(4)-O(5)#18	2,371(5)
O(9)-Na(4)#9	2,764(5)	Na(4)-O(9)#18	2,764(5)
O(10)-Co(1)#1	2,055(6)	Na(4)-O(9)#17	2,764(5)
O(10)-Na(3)#1	2,486(7)	Na(4)-Co(1)#19	3,089(1)
O(12)-Co(1)#3	2,164(5)	Na(4)-Co(1)#20	3,089(1)
O(12)-Na(3)#3	2,205(6)	Na(4)-P(1)#6	3,363(2)
O(12)-Na(1)#12	2,967(7)	Na(4)-P(1)#16	3,363(2)
O(13)-Co(2)#1	2,310(5)	Na(4A)-O(9)#18	2,180(2)
O(13)-Na(3)#1	2,371(6)	Na(4A)-O(3)#6	2,400(2)
O(13)-Na(1)#13	2,511(7)	Na(4A)-O(4)#18	2,340(2)
O(13)-Na(1)#12	2,512(6)	Na(4A)-O(5)#18	2,540(2)
O(14)-Co(2)#1	2,170(5)	Na(4A)-O(4)#6	2,470(2)
O(14)-Na(2)#3	2,848(7)	Na(4A)-P(2)#18	2,970(2)
Na(1)-O(13)#14	2,511(7)	Na(4A)-P(1)#6	2,980(2)
Na(1)-O(13)#12	2,512(6)	Na(4A)-P(3)#18	3,120(2)
Na(1)-O(5)#8	2,660(7)	Na(4A)-Na(4A)#21	3,120(6)
Na(1)-O(12)#12	2,967(7)	Na(4A)-Na(2)#18	3,400(2)
Na(1)-P(4)#12	3,141(4)	Na(4A)-Co(1)#19	3,480(2)
Na(1)-Co(2)#5	3,310(4)	Na(3)-O(12)#3	2,205(6)
Na(1)-P(2)#8	3,420(5)	Na(3)-O(7)#2	2,312(9)
Na(1)-Na(3)#11	3,419(5)	Na(3)-O(13)#1	2,371(6)
Na(2)-O(1)#6	2,289(7)	Na(3)-O(10)#1	2,486(7)

Відстань	Å	Відстань	Å
Na(3)-O(7)#6	2,487(1)	Na(3)-P(4)#3	3,375(3)
Na(3)-P(2)#6	3,327(3)	Na(3)-Na(1)#2	3,419(5)
Na(3)-P(4)#1	3,369(3)		

Операції симетрії для отримання позицій еквівалентних атомів:

#1  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; #2  $x, y-1, z+1$ ; #3  $-x, -y+1, -z+1$ ; #4  $x, y, z+1$ ;

#5  $-x+2, -y+1, -z$ ; #6  $-x+1, -y+1, -z$ ; #7  $x+1, y+1, z$ ; #8  $x+1, y, z$ ;

#9  $x, y+1, z$ ; #10  $x-1, y, z$ ; #11  $x, y+1, z-1$ ; #12  $-x+1, -y+2, -z$ ; #13  $x-1, y, z+1$ ;

#14  $x+1, y, z-1$ ; #15  $-x, -y, -z$ ; #16  $x-1, y-1, z$ ; #17  $-x, -y+1, -z$ ; #18  $x, y-1, z$ ;

#19  $x, y, z-1$ ; #20  $-x, -y, -z+1$ ; #21  $-x+1, -y, -z$ .

Довжини зв'язків (Å) в структурі  $\text{KMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ .

Відстань	Å	Відстань	Å
Mn(1)-O(1)	2,090(0)	P(1)-O(1)	1,490(0)
Mn(1)-O(11)#1	2,109(9)	P(1)-O(3)	1,523(0)
Mn(1)-O(2)#2	2,151(4)	P(1)-O(2)	1,526(8)
Mn(1)-O(12)	2,195(9)	P(1)-O(4)	1,593(3)
Mn(1)-O(9)	2,257(8)	P(2)-O(7)	1,525(6)
Mn(1)-O(8)#2	2,338(5)	P(2)-O(5)	1,516(4)
Mn(1)-K(1)	3,797(3)	P(2)-O(6)	1,516(4)
Mn(1)-K(1)#2	3,989(8)	P(2)-O(4)	1,585(2)
Mn(2)-O(13)	2,139(7)	P(3)-O(8)	1,498(2)
Mn(2)-O(2)	2,141(9)	P(3)-O(9)	1,505(2)
Mn(2)-O(3)#3	2,170(6)	P(3)-O(10)	1,568(7)
Mn(2)-O(5)#4	2,181(7)	P(3)-O(10)#11	1,568(7)
Mn(2)-O(7)#5	2,201(5)	P(3)-K(1)#3	3,479(7)
Mn(2)-O(12)#4	2,301(9)	P(4)-O(11)	1,496(8)
Mn(3)-O(6)	2,119(9)	P(4)-O(13)	1,510(8)
Mn(3)-O(7)#6	2,142(9)	P(4)-O(12)	1,525(3)
Mn(3)-O(3)#2	2,164(6)	P(4)-O(10)	1,643(0)
Mn(3)-O(5)#1	2,165(2)	P(4)-K(1)#12	3,509(2)
Mn(3)-O(13)#1	2,296(5)	P(4)-K(1)#3	3,774(7)
Mn(3)-O(6)#7	2,442(4)	O(2)-Mn(1)#4	2,151(4)
K(1)-O(11)#8	2,738(8)	O(3)-Mn(3)#4	2,164(6)
K(1)-O(11)#9	2,738(8)	O(3)-Mn(2)#1	2,170(6)
K(1)-O(9)	2,828(2)	O(5)-Mn(3)#3	2,165(2)
K(1)-O(8)	2,908(2)	O(5)-Mn(2)#2	2,181(7)
K(1)-O(10)#1	2,949(4)	O(6)-Mn(3)#7	2,442(4)
K(1)-O(10)#10	2,949(4)	O(7)-Mn(3)#6	2,142(9)
K(1)-O(1)#11	3,217(6)	O(7)-Mn(2)#5	2,201(5)
K(1)-O(1)	3,217(6)	O(8)-Mn(1)#4	2,338(5)
K(1)-O(12)#8	3,220(3)	O(8)-Mn(1)#13	2,338(5)
K(1)-O(12)#9	3,220(3)	O(9)-Mn(1)#11	2,257(8)
K(1)-P(3)	3,348(6)	O(10)-K(1)#3	2,949(4)
K(1)-O(11)#10	3,401(8)	O(11)-Mn(1)#3	2,109(9)

Відстань	Å	Відстань	Å
O(11)-K(1)#12	2,738(8)	O(12)-K(1)#12	3,220(3)
O(11)-K(1)#3	3,401(8)	O(13)-Mn(3)#3	2,296(5)
O(12)-Mn(2)#2	2,301(8)		

Операції симетрії для отримання позицій еквівалентних атомів:

#1  $x, y, z-1$ ; #2  $x+1, y, z$ ; #3  $x, y, z+1$ ; #4  $x-1, y, z$ ; #5  $-x, -y+1, -z+2$ ;  
#6  $-x, -y+1, -z+1$ ; #7  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; #8  $x-1, y, z-1$ ; #9  $x-1, -y+3/2, z-1$ ;  
#10  $x, -y+3/2, z-1$ ; #11  $x, -y+3/2, z$ ; #12  $x+1, y, z+1$ ; #13  $x-1, -y+3/2, z$ .

Довжини зв'язків (Å) в структурі  $\text{Li}_2\text{Mn}_2(\text{PO}_3)_4$ .

Відстань	Å	Відстань	Å
Mn(1)-O(7)#2	2,064(3)	Mn(1)-O(8)#5	2,136(3)
Mn(1)-O(5)#6	2,198(2)	Mn(1)-O(5)#4	2,198(2)
Mn(1)-O(4)#7	2,261(2)	Mn(1)-O(4)	2,261(2)
Mn(1)-Li(1)#5	3,349(6)	Mn(1)-Li(1)#3	3,349(6)
P(1)-O(1)	1,453(3)	P(1)-O(2)	1,468(3)
P(1)-O(3)#7	1,606(2)	P(1)-O(3)	1,606(2)
P(2)-O(4)	1,474(2)	P(2)-O(5)	1,476(2)
P(2)-O(6)	1,590(2)	P(2)-O(3)	1,591(2)
P(2)-Li(1)#5	3,097(6)	P(3)-O(7)	1,456(3)
P(3)-O(8)	1,472(3)	P(3)-O(6)	1,594(2)
P(3)-O(6)#7	1,594(2)	O(1)-Li(1)	1,983(6)
O(1)-Li(1)#7	1,983(6)	O(2)-Li(1)#6	2,002(6)
O(2)-Li(1)#4	2,002(6)	O(4)-Li(1)#5	2,059(6)
O(5)-Mn(1)#6	2,198(2)	O(5)-Li(1)#2	2,239(8)
O(7)-Mn(1)#2	2,064(3)	O(8)-Mn(1)#5	2,136(3)
O(8)-Li(1)#5	2,583(8)	O(8)-Li(1)#3	2,583(8)
Li(1)-O(2)#6	2,002(6)	Li(1)-O(4)#5	2,059(6)
Li(1)-O(5)#2	2,239(8)	Li(1)-O(8)#5	2,583(8)
Li(1)-Li(1)#7	2,760(1)	Li(1)-P(2)#5	3,097(6)
Li(1)-Mn(1)#5	3,349(6)		

Операції симетрії для отримання позицій еквівалентних атомів:

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

#5  $-x, -y, -z$ ; #6  $x-1/2, y, -z-1/2$ ; #7  $x, -y-1/2, z$ ; #8  $-x-1/2, y-1/2, z-1/2$ .



Координати атомів ( $\times 10^4$ ) і еквівалентні теплові поправки ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) для  
структури  $\text{NaMn}(\text{PO}_3)_3$ .

<i>Атом</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>
Mn(1)	8842(4)	3613(3)	1228(4)	7(7)
Mn(2)	3748(4)	6249(4)	1224(4)	10(8)
Mn(3)	3747(4)	3720(4)	3760(4)	10(8)
Mn(4)	1319(4)	1131(3)	1286(3)	4(6)
Na(1)	10050(1)	10(1)	-170(1)	11(3)
Na(2)	5030(1)	-60(1)	-10(2)	21(4)
Na(3)	7540(1)	2520(1)	2480(1)	23(3)
Na(4)	2470(1)	2590(1)	2540(1)	21(3)
P(1)	5273(7)	5217(8)	2645(7)	15(2)
P(2)	7258(6)	5010(6)	2217(5)	9(1)
P(3)	7456(5)	5227(6)	0207(6)	3(1)
P(4)	7229(5)	7234(5)	-196(5)	3(9)
P(5)	5260(5)	7401(6)	-273(5)	6(1)
P(6)	4971(6)	7690(1)	-2257(8)	25(2)
P(7)	5270(1)	9850(1)	-2370(1)	52(5)
P(8)	7224(7)	9899(8)	-2724(9)	20(2)
P(9)	7380(5)	9777(6)	-4766(7)	7(1)
P(10)	7709(5)	7739(6)	-4919(4)	2(1)
P(11)	9675(4)	7550(6)	-4761(5)	6(1)
P(12)	10130(8)	7742(6)	-2727(6)	13(2)
O(1)	4750(2)	4680(1)	3350(1)	10(3)
O(2)	6310(2)	4790(2)	2620(2)	18(4)
O(3)	5530(2)	6260(2)	3040(2)	16(4)
O(4)	4730(2)	5270(2)	1770(2)	22(5)
O(5)	7020(1)	5360(1)	1170(1)	13(3)
O(6)	7750(1)	4100(1)	2180(1)	3(2)
O(7)	7720(1)	5830(1)	2730(1)	6(3)
O(8)	7720(1)	6240(1)	-110(1)	3(2)
O(9)	8340(2)	4720(2)	290(2)	13(4)
O(10)	6700(2)	4920(2)	-450(2)	18(4)
O(11)	7680(1)	7700(1)	-960(1)	10(3)
O(12)	7230(2)	7670(2)	810(1)	10(3)
O(13)	6250(1)	6980(1)	-490(1)	2(2)
O(14)	4750(2)	7480(1)	-1210(2)	18(4)
O(15)	4890(1)	6590(1)	290(1)	8(3)

<i>Атом</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>
O(16)	5340(1)	8340(1)	130(1)	3(2)
O(17)	5720(4)	8740(4)	-2290(4)	8(2)
O(18)	4140(3)	7760(3)	-2790(2)	44(7)
O(19)	5700(2)	7140(2)	-2540(2)	20(4)
O(20)	4770(2)	9760(2)	-3240(1)	7(3)
O(21)	4810(2)	10260(2)	-1640(2)	26(5)
O(22)	6200(4)	10130(3)	-2470(2)	54(9)
O(23)	7640(2)	10830(2)	-2930(2)	13(3)
O(24)	7570(3)	9290(3)	-2150(3)	16(1)
O(25)	7010(1)	9500(1)	-3750(1)	14(3)
O(26)	6550(1)	10220(1)	-5190(1)	3(2)
O(27)	8310(1)	10130(1)	-4660(1)	7(3)
O(28)	7370(1)	8740(1)	-5230(1)	11(3)
O(29)	8660(1)	7880(1)	-4450(1)	7(2)
O(30)	7760(1)	7200(1)	-5780(1)	4(2)
O(31)	7090(1)	7430(1)	-4130(1)	7(3)
O(32)	9610(1)	6620(1)	-5230(2)	9(3)
O(33)	10200(2)	8380(2)	-5070(2)	23(5)
O(34)	10060(1)	7220(1)	-3730(1)	8(3)
O(35)	9250(1)	7760(1)	-2300(1)	5(3)
O(36)	10880(1)	7260(1)	-2240(1)	7(2)

Довжини зв'язків (Å) в структурі  $\text{NaMn}(\text{PO}_3)_3$ .

Відстань	Å	Відстань	Å
Mn(1)-O(6)	2,202	Na(2)-O(16)	2,352
Mn(1)-O(9)	2,222	Na(2)-O(21)	2,424
Mn(1)-O(19)	2,183	Na(2)-O(27)	2,442
Mn(1)-O(21)	2,233	Na(2)-O(33)	2,453
Mn(1)-O(31)	2,082	Na(3)-O(6)	2,343
Mn(1)-O(33)	2,203	Na(3)-O(11)	2,293
Mn(2)-O(4)	2,153	Na(3)-O(19)	2,593
Mn(2)-O(11)	2,192	Na(3)-O(24)	2,675
Mn(2)-O(15)	2,182	Na(3)-O(31)	2,383
Mn(2)-O(24)	2,304	Na(3)-O(35)	2,623
Mn(2)-O(26)	2,152	Na(4)-O(7)	2,573
Mn(2)-O(35)	2,232	Na(4)-O(12)	2,413
Mn(3)-O(1)	2,082	Na(4)-O(18)	2,424
Mn(3)-O(12)	2,162	Na(4)-O(23)	2,363
Mn(3)-O(16)	2,142	Na(4)-O(30)	2,622
Mn(3)-O(23)	2,092	Na(4)-O(36)	2,422
Mn(3)-O(27)	2,202	P(1)-O(1)	1,482
Mn(3)-O(36)	2,092	P(1)-O(2)	1,623
Mn(4)-O(7)	2,032	P(1)-O(3)	1,653
Mn(4)-O(10)	2,022	P(1)-O(4)	1,483
Mn(4)-O(18)	2,194	P(2)-O(2)	1,513
Mn(4)-O(20)	2,142	P(2)-O(5)	1,632
Mn(4)-O(30)	2,162	P(2)-O(6)	1,492
Mn(4)-O(32)	2,152	P(2)-O(7)	1,552
Na(1)-O(1)	2,393	P(3)-O(5)	1,532
Na(1)-O(10)	2,553	P(3)-O(8)	1,572
Na(1)-O(15)	2,332	P(3)-O(9)	1,462
Na(1)-O(20)	2,813	P(3)-O(10)	1,502
Na(1)-O(26)	2,332	P(4)-O(8)	1,602
Na(1)-O(32)	2,443	P(4)-O(11)	1,452
Na(2)-O(1)	2,443	P(4)-O(12)	1,582
Na(2)-O(9)	2,523	P(4)-O(13)	1,522

Відстань	Å	Відстань	Å
P(5)-O(13)	1,582	P(9)-O(25)	1,602
P(5)-O(14)	1,543	P(9)-O(26)	1,482
P(5)-O(15)	1,522	P(9)-O(27)	1,442
P(5)-O(16)	1,472	P(9)-O(28)	1,632
P(6)-O(14)	1,583	P(10)-O(28)	1,582
P(6)-O(17)	1,866	P(10)-O(29)	1,542
P(6)-O(18)	1,424	P(10)-O(30)	1,462
P(6)-O(19)	1,383	P(10)-O(31)	1,522
P(7)-O(17)	1,736	P(11)-O(29)	1,602
P(7)-O(20)	1,443	P(11)-O(32)	1,502
P(7)-O(21)	1,373	P(11)-O(33)	1,483
P(7)-O(22)	1,415	P(11)-O(34)	1,662
P(8)-O(22)	1,565	P(12)-O(3)	1,613
P(8)-O(23)	1,512	P(12)-O(34)	1,632
P(8)-O(24)	1,304	P(12)-O(35)	1,412
P(8)-O(25)	1,623	P(12)-O(36)	1,462

Довжини зв'язків (Å) в структурі  $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ .

Відстань	Å	Відстань	Å
Mn(1)-O(3)	2,144(3)	Mn(2)-O(1)#6	2,184(2)
Mn(1)-O(2)#2	2,172(2)	Mn(3)-O(5)#7	2,111(3)
Mn(1)-Na(2)#3	3,386(0)	Mn(3)-O(7)	2,161(2)
Mn(1)-Na(2)#1	3,594(9)	Na(1)-O(12)#1	2,434(3)
Mn(2)-O(6)#5	2,178(3)	Na(1)-O(10)#4	2,531(3)
Mn(2)-O(14)	2,299(2)	Na(1)-P(3)#4	3,009(8)
Mn(3)-O(1)#6	2,137(2)	Na(1)-Na(2)#3	3,261(2)
Na(1)-O(9)#9	2,370(3)	Na(2)-O(12)	2,412(3)
Na(1)-O(8)#1	2,500(3)	Na(2)-O(14)	2,748(3)
Na(1)-O(9)#2	2,862(3)	Na(2)-P(4)	3,122(5)
Na(1)-Na(1)#4	3,235(3)	Na(2)-P(1)#6	3,283(9)
Na(2)-O(8)#10	2,336(3)	P(1)-O(1)	1,523(2)
Na(2)-O(3)#6	2,565(3)	P(1)-Na(2)#3	3,283(9)
Na(2)-O(9)#6	2,859(3)	P(2)-O(6)	1,524(3)
Na(2)-Na(1)#6	3,261(2)	P(3)-O(9)	1,513(3)
P(1)-O(3)	1,487(3)	P(3)-Na(1)#4	3,009(8)
P(1)-O(4)	1,586(3)	P(4)-O(13)	1,514(2)
P(2)-O(5)	1,518(3)	P(4)-O(11)	1,601(3)
P(3)-O(8)	1,511(3)	O(1)-Mn(3)#3	2,137(2)
P(3)-O(11)	1,626(3)	O(2)-Mn(1)#11	2,172(2)
P(3)-Na(1)#9	3,198(3)	O(6)-Mn(3)#8	2,134(2)
P(4)-O(14)	1,531(2)	O(8)-Na(1)#4	2,476(3)
P(4)-Na(1)#7	3,443(2)	O(9)-Na(1)#9	2,370(3)
O(2)-Mn(2)#11	2,129(2)	O(10)-Na(2)#3	2,467(3)
O(5)-Mn(3)#1	2,111(3)	O(12)-Mn(1)#7	2,168(2)
O(8)-Na(2)#10	2,336(3)	Mn(1)-O(12)#1	2,168(3)
O(9)-Mn(1)#11	2,229(3)	Mn(1)-O(9)#2	2,229(3)
O(9)-Na(1)#11	2,862(3)	Mn(1)-Na(1)#4	3,567(3)
O(11)-Na(2)#11	2,859(3)	Mn(2)-O(13)#2	2,158(2)
O(13)-Mn(2)#11	2,158(2)	Mn(2)-O(7)	2,189(2)
Mn(1)-O(10)	2,151(3)	Mn(3)-O(6)#8	2,134(2)
Mn(1)-O(14)	2,199(2)	Mn(3)-O(13)	2,321(2)
Mn(1)-Na(1)	3,454(8)	Na(1)-O(8)#4	2,476(3)
Mn(2)-O(2)#2	2,129(2)	Na(1)-O(10)	2,856(3)

Відстань	Å	Відстань	Å
Na(1)-P(3)#9	3,198(3)	P(3)-Na(2)#3	3,176(0)
Na(1)-Na(2)#1	3,330(2)	P(4)-O(12)	1,519(2)
Na(2)-O(10)#6	2,467(3)	P(4)-Na(2)#11	3,360(9)
Na(2)-O(11)#2	2,859(3)	O(1)-Mn(2)#3	2,184(2)
Na(2)-P(3)#6	3,176(0)	O(3)-Na(2)#3	2,565(3)
Na(2)-Na(1)#7	3,330(2)	O(6)-Mn(2)#5	2,178(3)
P(1)-O(2)	1,526(2)	O(8)-Na(1)#7	2,500(3)
P(2)-O(7)	1,518(2)	O(9)-Na(2)#3	2,859(3)
P(2)-O(4)	1,598(3)	O(10)-Na(1)#4	2,531(3)
P(3)-O(10)	1,515(3)	O(12)-Na(1)#7	2,434(3)

Операції симетрії для отримання позицій еквівалентних атомів:

#1  $x, y-1, z$ ; #2  $x-1, y, z$ ; #3  $x+1, y-1, z$ ; #4  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; #5  $-x+1, -y+2, -z$ ;

#6  $x-1, y+1, z$ ; #7  $x, y+1, z$ ; #8  $-x+2, -y+2, -z$ ; #9  $-x+2, -y+1, -z+1$ ;

#10  $-x+1, -y+2, -z+1$ ; #11  $x+1, y, z$ .