

Копілевич В.А., Лаврик Р.В.

ПОДВІЙНІ ФОСФАТИ, ЇХ СИНТЕЗ, ВЛАСТИВОСТІ
ТА ЗАСТОСУВАННЯ.

Київ 2008

УДК 546

Викладені основні наукові теоретичні та практичні здобутки у галузі розплавлених фосфатів, що є однією з сучасних та перспективних складових частин неорганічної хімії розплавлених солей. Видання буде корисним для студентів-магістрів та аспірантів при підготовці наукових робіт.

Рекомендовано Вченою радою природничо-гуманітарного ННІ для студентів спеціальностей напряму “Агрономія” (протокол № 1 від 23.09.2004 р.)

Автори: д.х.н., проф. В.А. Копілевич, к.х.н., доц. Р.В.Лаврик.

Рецензенти :

- д.х.н., проф. Нагорний П.Г., Київський Національний університет ім. Тараса Шевченка.
- к.х.н., проф. Карнаухов О.І., Національний аграрний університет.

**Навчальне видання
для магістрів та аспірантів напрямків „Екологія,,
„Загальна хімія,, та „Неорганічна хімія,,**

Відповідальний за випуск: д.х.н., проф. В.А.Копілевич

Зав. видавничим центром А.П.Колесніков

Підписано до друку Формат 60x84 1/16

Ум. друк. арк. Обл. вид. арк. Тираж 100. Зам. №

Видавничий відділ НАУ.

03041 Київ, вул. Героїв Оборони, 15.

Зміст

Вступ	4
1.1. Конденсовані фосфати	5
1.2. Синтез та структура подвійних фосфатів лужних та двовалентних металів	11
1.3. Синтез та структура подвійних фосфатів лужних та тривалентних металів	26
1.4. Фосфато-галогенідні системи лужних металів як середовище синтезу подвійних фосфатів	35
1.5. Властивості подвійних фосфатів	40
1.6. Застосування фосфатів у ролі функціональних матеріалів	61
Список використаної літератури	71

Вступ

За останні роки досягнутий значний прогрес в розвитку технології одержання фосфатів в якості промислових матеріалів. В представленій книзі обговорюються неорганічні фосфати як потенціальні матеріали для промислового використання. Представлено досить широкий спектр різних фосфатів, матеріалів типу КТР та Nasicon, різноманітні порошкові фосфати, полімерні (конденсовані) фосфати, а також склокераміка.

Проаналізовано взаємозв'язки між складом, структурою і властивостями в ряді фосфатів, показаний вплив особливостей кристалічної будови на фізико-хімічні властивості фосфатних сполук, запропоновано ряд варіантів використання наведених об'єктів в якості функціональних матеріалів.

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.

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 та доповнена І.В. Тананаєвим, 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 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 $[P_2O_7]^{4-}$, утворений при конденсації двох $[PO_4]$ -груп. При подальшій конденсації у фосфатних розплавах можуть утворюватися одномірні ланцюжки, двомірні шари або тривимірні структури, які представлені ланцюговими (полімерними) кільцевими та каркасними аніонами. По типу з'єднання фосфорно-кисневих тетраедрів можна виділити три гомологічні ряди конденсованих фосфатів:

1. Ланцюгові (або лінійні) фосфатні аніони з загальною формулою $(P_nO_{3n-1})^{(n+2)-}$ -ланцюжки із груп $[PO_4]$, які зв'язані між собою атомами кисню, спільними для двох сусідніх тетраедрів. При $n \rightarrow \infty$ формула набуває вигляду $(P_nO_{3n})^{n-}$ (нескінченні ланцюжки або поліфосфати, рис. 1.1.а);

2. Циклічні фосфати з загальною формулою аніону $(P_nO_{3n})^{n-}$ (рис. 1.1.б) – кільця тетраедрів $[PO_4]$, 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 $[PO_4]$, сполучені трьома атомами кисню.

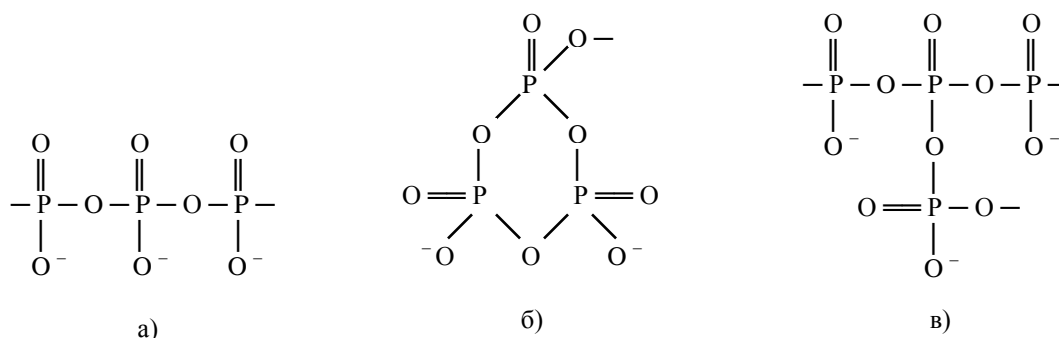


Рис. 1.1. Гомологічні ряди конденсованих фосфатів:

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

Наявність різних структурних типів конденсованих фосфатів обумовлена як способом конденсації фосфатних аніонів, так і гнучкістю зв'язків –P–O–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. Відповідно до його досліджень, в розплавлених фосфатах лужних металів, які містять TiO_2 та інші оксиди, завжди існує рухома рівновага аніонних форм, які безперервно обмінюються фрагментами по зв'язках P–O–P, наприклад:



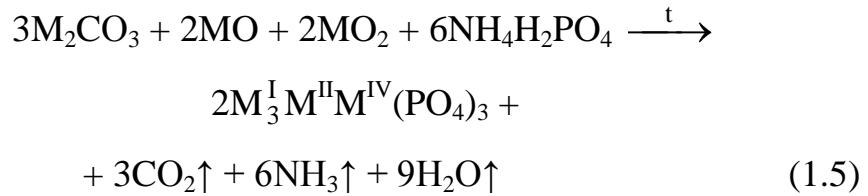
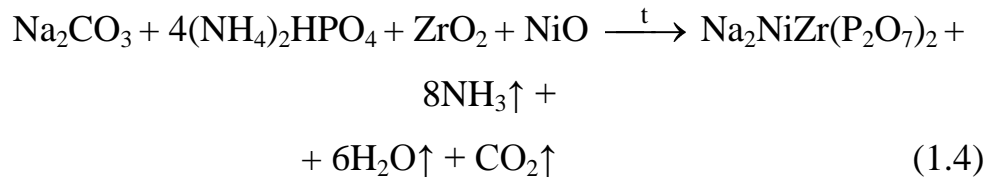
За Н.В. Беловим, катіон полівалентного металу є формуючим центром, навколо якого, в залежності від умов, утворюється найбільш термодинамічно вигідний аніонний каркас. На формування тієї чи іншої форми фосфатного аніону впливають такі чинники як хімічна природа металу, його координаційні та геометричні параметри, а також швидкість охолодження розплавів 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-катионних каркасів.

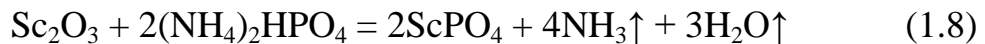
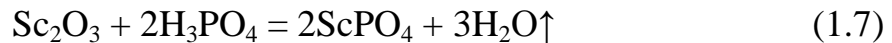
Подальший розвиток дослідження конденсованих фосфатів пов'язаний з розглядом розплавлених фосфатних систем, які є високотемпературними розчинами. Вивчення поведінки оксидів металів в іонних розплавах було започатковано Ю.К. Делімарським. При цьому зроблено висновок, що при розчиненні оксидів полівалентних металів в розплавах фосфатних та фосфатогалогенідних 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.

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 направленої синтезу полягає у прожарюванні (при температурах 200-1200°C) вихідної суміші фосфатів, оксидів або карбонатів, взятих у відповідних співвідношеннях, що дозволяє вести процес кристалізації індивідуальної речовини без додаткових операцій.

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

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.

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 фосфатогалогенідних водних розчинів, що дозволяє зміщувати рівновагу хімічної реакції в сторону кристалізації індивідуальних фосфатних сполук з більш щільною кристалічною решіткою.

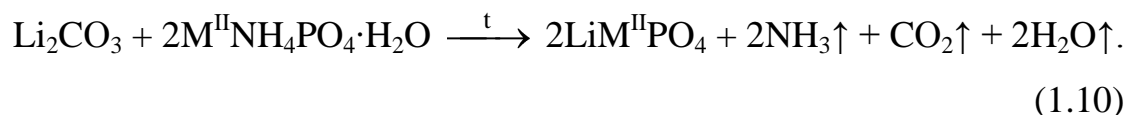
7. Сіль-гель метод полягає в зміщуванні алкоголятів (III) та (IV) валентних металів з водними розчинами солей лужних металів та фосфатами амонію, з наступною сушкою та ступінчастим прожарюванням в інтервалі температур 500-1000°C.

8. Синтез в розплавах поліфосфатних кислот (ПФК) полягає у взаємодії оксидів полівалентних та лужних металів в розплавах поліфосфатних кислот в інтервалі температур 150-400° С. Використання окисника (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, дає змогу розширити можливості одержання фосфатних сполук різних типів.

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, дериватографічний, 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, 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 . Подвійний ортофосфат характеризується параметрами ромбічної елементарної решітки: пр. гр. $R\bar{m}nb$, $a=6,9041$, $b=9,0882$, $c=5,113$ Å. Манган в сполучі має октаедричне кисневе оточення. Октаедри $[\text{MnO}_6]$ в структурі 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 LiMnPO_4 вперше проведені Гейлером. Структура сполуки відноситься до пр. гр. $R\bar{m}nb$ і належить до типу "олівину". Методом твердофазного синтезу одержано ряд сполук $\text{LiM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ (де M^{II} – Ni, Mg, Co). В літературі наведено кристалографічні характеристики сполуки LiNiPO_4 , зокрема, пр. гр. $R\bar{m}nb$ 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 M^{I} – Li, Na, K; M^{II} – Pb, Cd), які кристалізуються в ромбічній сингонії, пр. гр. $P2_1na$. В структурі 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 KCuPO_4 та CsMnPO_4 . Ромбічна кристалічна решітка KCuPO_4 характеризується параметрами: $a=17,940$, $b=6,742$, $c=6,795$ Å; $Z=8$; пр. гр. $Pbca$. В структурі KCuPO_4 поліедри $[\text{CuO}_5]$ та тетраедри $[\text{PO}_4]$ утворюють шари, паралельні площині xy . Атоми калію в поліедрі $[\text{KO}_7]$ мають по

одному дещо подовженому зв'язку K–O, який належить сусідньому шару.

В залежності від природи та розмірів іонів лужного та 3d-металу, сполуки типу $M^I M^{II} PO_4$, (де M^I – Li, Na, K, Rb; M^{II} – Zn, Co, Cd, Fe, Cu) кристалізуються в різних просторових групах. Більшість сполук типу $M^I M^{II} PO_4$ синтезовано твердофазним методом. Монокристали α -KCoPO₄, вирощені з розплаву, належать до гексагональної сингонії, пр. гр. $R\bar{6}_3$ і характеризуються параметрами елементарної решітки: $a=18,206$, $c=8,514$ Å. Сполуки NaCuPO₄ та NaZnPO₄ кристалізуються в моноклінній сингонії, пр. гр. $P2_1/n$.

Подвійні дифосфати типу $M_2^I M^{II} P_2 O_7$ синтезовано переважно методами твердофазного синтезу та кристалізацією з розчинів в розплавах, крім того, вирощували монокристали фосфатних сполук (методами Чохральського та росту на затравку). Описано кристалічні структури двох алотропічних модифікацій подвійного дифосфату Na₂CoP₂O₇ 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 одержано спіканням відповідних дифосфатів при температурі 850° С. У структурах подвійних фосфатів Na₂MnP₂O₇, NaCsMnP₂O₇ та NaCsMn_{0,35}Cu_{0,65}P₂O₇ наявні шари з октаєдрів [MnO₆]. Подвійний дифосфат Na₂MnP₂O₇ синтезовано твердофазним методом. Сполука кристалізується в триклінній 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 (MHal) в якості флюсів, синтезували фосфати Na₂CuP₂O₇ та Li₂CuP₂O₇.

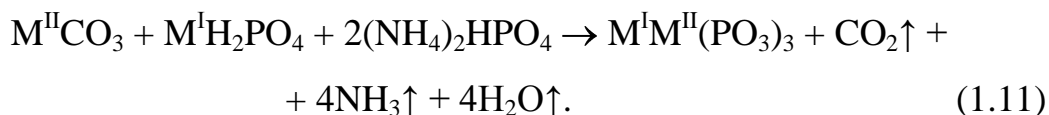
Сполуки ізоструктурні і кристалізуються в моноклінній сингонії, просторова група $C2/c$. Параметри кристалічної решітки подвійного дифосфату $Na_2CuP_2O_7$ мають пошарове розташування октаедрів $[CuO_6]$, подібно до дифосфату натрію-мангану, що встановлено методом рентгеноструктурного аналізу: $a=14,715$, $b=5,704$, $c=8,066$ Å; $\beta=115,10^\circ$.

Сполуки $Na_2CuP_2O_7$ та $K_2CuP_2O_7$ можна одержати при прожарюванні стехіометричних сумішей карбонатів лужних металів, оксиду міді (II) та гідрофосфату амонію при $900-930^\circ C$ протягом 24 год. Подвійний дифосфат $K_2CuP_2O_7$, на відміну від вищезгаданих сполук типу $M_2^I CuP_2O_7$, кристалізується в орторомбічній сингонії, пр. гр. $Pbnm$, параметри кристалічної решітки становлять: $a=9,509$, $b=14,389$, $c=5,276$ Å; $Z=4$.

Дифосфат $Na_2ZnP_2O_7$ 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 $M^I M^{II}(PO_3)_3$, $M_2^I M^{II}(PO_3)_4$ та $M_4^I M^{II}(PO_3)_6$, які містять у своєму складі поліфосфатні ланцюжки. Переважна більшість триметафосфатів $M^I M^{II}(PO_3)_3$ одержано при дослідженні діаграм стану систем $M^I PO_3 - M^{II}(PO_3)_2$, де $M^I - Li, Na, K, Rb$; $M^{II} - Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ca$. В результаті встановлено, що зі збільшенням радіусів іонів лужних металів збільшується здатність до комплексоутворення та хімічної взаємодії між відповідними метафосфатами. Виявлено, 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 $\text{BaTi}(\text{SiO}_3)_3$. Просторова група сполук наведених фосфатів залежить від радіусів іонів M^+ та M^{2+} і змінюється від ромбічної та ромбоєдричної до моноклинної сингонії.

Характерним мотивом кристалічних решіток поліфосфатів типу $M^I M^{II}(\text{PO}_3)_3$, $M_2^I M^{II}(\text{PO}_3)_4$, $M_3^I \text{Ba}_2(\text{PO}_3)_7$ та $M_4^I(\text{Ba}, \text{Sr})(\text{PO}_3)_6$ є різні способи будови поліфосфатних ланцюжків $(\text{PO}_3)_\infty$. В літературі описано структуру подвійного триметафосфату $\text{KNi}(\text{PO}_3)_3$. Сполука кристалізується в тригональній сингонії, пр. гр. $R\bar{3}$ з параметрами кристалічної решітки $a=10,076$, $c=6,962 \text{ \AA}$; $Z=3$. 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 $3[\text{PO}_4]$ -тетраедри. У сполуці $\text{NaNi}(\text{PO}_3)_3$ зигзагоподібний поліфосфатний ланцюг має період повторюваності 12 тетраедрів $[\text{PO}_4]$. Викривлений ланцюг нагадує колінчастий вал, у якому кути між складовими групами $3[\text{PO}_4]$ близькі до прямих.

Монокристали подвійного тетраметафосфату $\text{Cs}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$ отримали при взаємодії концентрованої фосфатної кислоти (85%), Cs_2CO_3 та MnO , взятих у атомних співвідношеннях $\text{Cs}:\text{Mn}:\text{P}=3:1:5$ при температурі 500°C . Кристалічна решітка $\text{Cs}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$ належить до моноклинної 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 $(\text{PO}_3)_\infty$, які утворені тетраедрами $[\text{PO}_4]$, зв'язаними через загальні вершини і розташовані вздовж напрямку $[101]$. Середня довжина зв'язку Mn-O в октаедрах $[\text{MnO}_6]$ становить $2,191\text{\AA}$. Зигзагоподібні поліфосфатні ланцюжки, які проходять вздовж напрямку a і мають повторюваність у 14 тетраедрів $[\text{PO}_4]$, присутні в структурі $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{PO}_3)_7$ (пр. гр. $P2_1/a$).

Сполуки $\text{TlCu}(\text{PO}_3)_3$ та $\text{RbCu}(\text{PO}_3)_3$, які утворюються в системі $\text{MPO}_3\text{-Cu}(\text{PO}_3)_2$, кристалізуються в моноклинній сингонії і є ізоморфними. Присутні в структурах поліфосфатні ланцюжки мають повторюваність в 6 тетраедрів $[\text{PO}_4]$. Структурний каркас сполук містить поліедри $[\text{CuO}_6]$ та $[\text{M}^{\text{I}}\text{O}_8]$, які зв'язані тетраедрами $[\text{PO}_4]$.

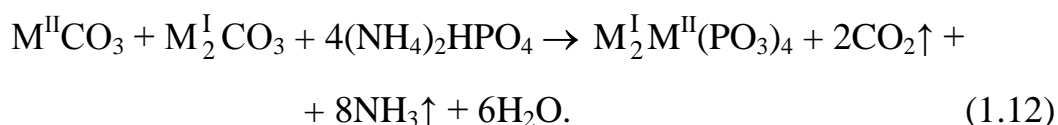
Монокристали $\text{LiNi}(\text{PO}_3)_3$ та $\text{LiCu}(\text{PO}_3)_3$ одержано при взаємодії карбонатів металів з фосфатною кислотою при тривалому нагріванні $460\text{-}470^\circ\text{C}$. Сполука $\text{LiCu}(\text{PO}_3)_3$ належить до орторомбічної сингонії, пр. гр. $P2_12_12_1$, параметри кристалічної решітки: $a=8,703$, $b=8,197$, $c=8,613\text{\AA}$. Структура побудована з нескінченних ланцюжків $(\text{PO}_3)_\infty$, на один період комірки припадає 6 деформованих тетраедрів $[\text{PO}_4]$.

Встановлено що в кристалічній структурі поліфосфат $\text{NaMn}(\text{PO}_3)_3$ 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°C при вихідному атомному співвідношенні $\text{Na:Mn:P}=7,5:1:15$.

Детально досліджено синтез та кристалічну будову подвійних фосфатів складу $\text{M}_2^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}(\text{PO}_3)_4$ (де M^{I} – Na, K; M^{II} – Cu, Co). Сполуки ізоstrukturні і кристалізуються в моноклинній сингонії, просторова

група С/с. Тетраметафосфат $K_2Ni(PO_3)_4$ плавиться інконгруентно при $852^\circ C$.

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 $Na_4M^{II}(PO_3)_6$. При цьому встановлено ізоструктурність фосфатів $Na_4Ba(PO_3)_6$ і $Na_4Sr(PO_3)_6$, які належать до ромбоєдричної сингонії. Методом твердофазної взаємодії при $450^\circ C$ одержано тетраметафосфати $M_2^I(Sr, Cd)(PO_3)_4$ (де $M^I - K, Rb, Tl$) 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 тетраєдрів $[PO_4]$. Кільця $[P_4O_{12}]$ розташовані перпендикулярно осі C_4 , на якій знаходяться атоми калію.

"Човникоподібні" кільця з шести тетраєдрів $[PO_4]$ 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 $M^I M_4^I(PO_4)_3$ ($M^I - Na, K$; $M^{II} - Mn, Co, Ni$) та $Rb_2Mn(PO_3)_4$ наведені в ряді наукових робіт.

При дослідженні взаємодії і розчинності оксидів нікелю та кобальту (II) в розплавах систем $M_2O-P_2O_5-M^{II}O$ ($M - Li, Na, K$) 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.

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 літературі. 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 $R\bar{3}C$ з параметрами кристалічної решітки в межах $a=10,327-10,401 \text{ \AA}$, $c=37,009-37,100 \text{ \AA}$; $Z=6$. Встановлена можливість твердофазного синтезу нових фторидофосфатів типу $M_2^I MnPO_4F$ та $K_2Mn_2P_2O_7F_2$, в структурах яких присутні деформовані октаедри $[MnO_4F_2]$.

При дослідженні взаємодії та розчинності оксидів CoO та Mn_2O_3 в розплавах систем $M_2^I O-P_2O_5$ та $M_2^I O-P_2O_5-MF$ (де M^I – Li, Na) синтезовані слідуєчі подвійні дифосфати: $Li_2MnP_2O_7$, $Na_2MnP_2O_7$ та $Na_2CoP_2O_7$. Кристалічну будову сполук типу $M_2^I M^{II} P_2O_7$ 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/см³. Інтегральні інтенсивності вимірювали $2\theta:0$ 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. 1.

На рис. 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

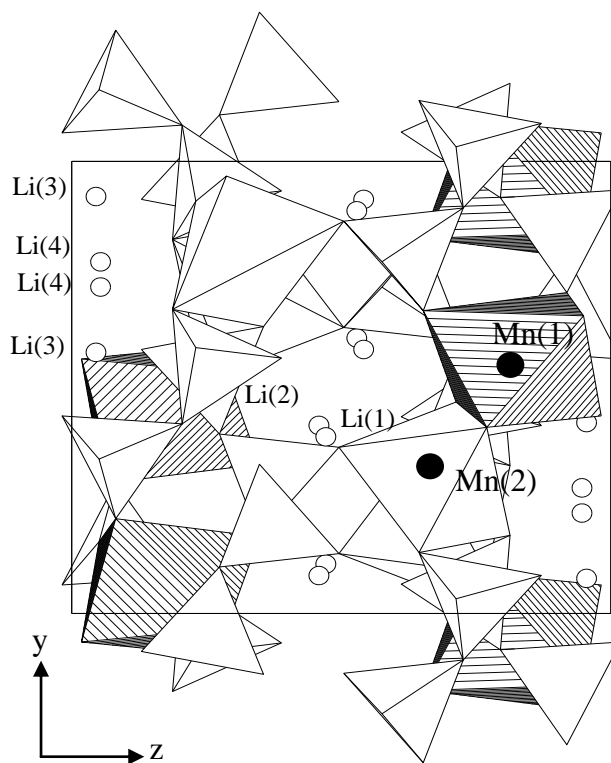


Рис. 2. Проекція структури $\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ на площину yz .

собою спільним ребром O(1)-O(12). Довжина зв'язків Mn-O в октаедрі та п'ятивершиннику лежить в межах 2,109-2,294 Å та 2,113-2,240 Å.

Таблиця 1

Координати атомів ($\times 10^4$) і еквівалентні теплові поправки ($\text{Å}^2 \times 10^3$) 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_{eq}</i>
<i>Mn(1)</i>	2989(1)	797(1)	8247(1)	8(1)
<i>Mn(2)</i>	2453(1)	-2134(1)	6786(1)	11(1)
<i>P(1)</i>	5592(1)	-680(1)	7443(1)	6(1)
<i>P(2)</i>	6233(1)	1501(1)	9273(1)	6(1)
<i>P(3)</i>	3815(1)	2964(1)	6085(1)	6(1)
<i>P(4)</i>	4743(1)	5452(1)	7399(1)	7(1)
<i>O(1)</i>	4149(2)	-882(2)	7699(2)	10(1)
<i>O(2)</i>	6632(2)	-1727(2)	8130(2)	11(1)
<i>O(3)</i>	5644(2)	-651(3)	6112(2)	11(1)
<i>O(4)</i>	6126(2)	804(2)	7951(2)	9(1)
<i>O(5)</i>	6864(2)	2096(3)	9184(2)	11(1)
<i>O(6)</i>	4785(2)	1585(2)	9493(2)	10(1)
<i>O(7)</i>	7250(2)	-631(2)	9819(2)	11(1)
<i>O(8)</i>	3185(2)	1699(2)	6520(2)	10(1)
<i>O(9)</i>	5190(2)	2781(3)	5755(2)	12(1)
<i>O(10)</i>	2718(2)	3676(3)	5044(2)	11(1)
<i>O(11)</i>	4053(2)	3971(2)	7260(2)	9(1)
<i>O(12)</i>	6205(2)	-324(2)	7130(2)	9(1)
<i>O(13)</i>	3840(2)	-3652(3)	6462(2)	13(1)
<i>O(14)</i>	4772(2)	5841(3)	8708(2)	13(1)
<i>Li(1)</i>	6542(5)	4160(6)	5415(5)	5(1)
<i>Li(2)</i>	5835(6)	1093(6)	5287(6)	9(1)
<i>Li(3)</i>	3329(8)	5776(8)	9550(7)	29(2)
<i>Li(4)</i>	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 $\text{Mn}(2)\text{O}_5$ (рис. 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. *P1*. 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 таблицях 2 та 3. Параметри кристалічних решіток синтезованих подвійних дифосфатів наведено у табл. 4.

Одержані дані рентгеноструктурного аналізу вказаних подвійних дифосфатів відрізняються від літературних, в яких наведено параметри кристалічних решіток сполук з нецентросиметричною просторовою групою *P1*.

Таблиця 2

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_{eq}</i>
<i>Mn(1)</i>	3500(2)	7382(1)	2648(1)	9(1)
<i>Mn(2)</i>	2731(2)	3915(1)	2137(1)	11(1)
<i>P(1)</i>	2938(3)	7342(2)	-425(2)	12(1)
<i>P(2)</i>	-691(3)	8884(2)	-107(2)	14(1)
<i>P(3)</i>	5751(2)	6623(2)	5429(2)	8(1)
<i>P(4)</i>	8722(3)	6413(2)	3166(2)	10(1)
<i>O(1)</i>	3759(10)	7796(7)	517(5)	26(1)
<i>O(2)</i>	4384(9)	7433(6)	-659(5)	22(1)
<i>O(3)</i>	2333(9)	5754(6)	249(5)	22(1)
<i>O(4)</i>	801(8)	8726(6)	-994(5)	17(1)
<i>O(5)</i>	-2763(8)	10034(6)	-938(6)	21(1)
<i>O(6)</i>	457(10)	9444(8)	-458(6)	34(2)
<i>O(7)</i>	-966(10)	7203(7)	-628(8)	35(2)
<i>O(8)</i>	3823(8)	7300(6)	4623(5)	16(1)
<i>O(9)</i>	6507(8)	7905(6)	5591(5)	14(1)
<i>O(10)</i>	5537(8)	5282(5)	6810(4)	13(1)
<i>O(11)</i>	7653(8)	5779(6)	4650(5)	14(1)
<i>O(12)</i>	6911(8)	7440(7)	2230(5)	20(1)
<i>O(13)</i>	9775(8)	4887(7)	2957(5)	20(1)
<i>O(14)</i>	10216(8)	7368(6)	3137(6)	22(1)
<i>Na(1)</i>	-281(4)	12082(3)	-222(3)	12(1)
<i>Na(2)</i>	4073(8)	9845(5)	-440(5)	56(1)
<i>Na(3)</i>	2203(10)	4640(9)	-137(8)	88(3)
<i>Na(4)</i>	5000	10000	0	75(9)
<i>Na(4A)</i>	-635(28)	9343(21)	529(17)	120(6)

Таблиця 3

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

Таблиця 4

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 M^{II} – Mn, Co) складає каркас з деформованих октаедрів $[\text{M}^{\text{II}}\text{O}_6]$ і дифосфатних груп $[\text{P}_2\text{O}_7]$, що їх зв'язують (рис. 3). Кристалографічно нееквівалентні поліедри $\text{Mn}(1)\text{O}_6$ і $\text{Mn}(2)\text{O}_6$ попарно об'єднуються через загальний атом кисню $\text{O}(10)$. Додаткову міцність цьому угрупованню надають ребра фосфатних тетраедрів $\text{O}(3)\text{-O}(1)$ і $\text{O}(13)\text{-O}(12)$, 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 $[\text{CoO}_6]$. 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.

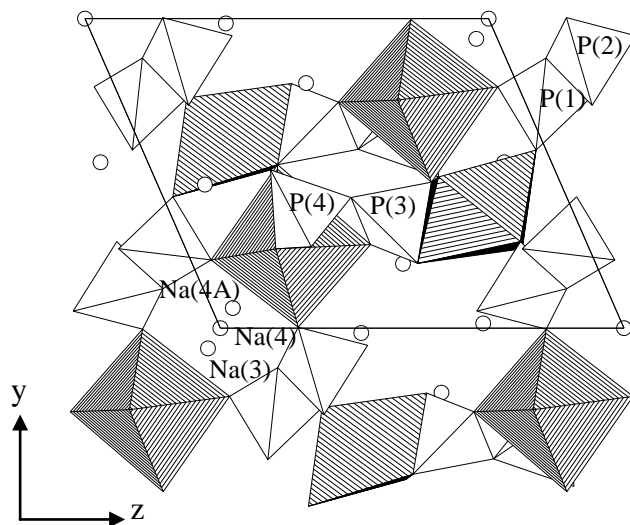


Рис. 3. Проекція структури $\text{Na}_2\text{M}^{\text{II}}\text{P}_2\text{O}_7$ на площину yz .

Присутність в структурі сполуки дещо подовженого зв'язку $\text{Mn}(2)\text{-O}(9)$, можливо, призводить до появи темно-вишневого забарвлення монокристалів $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$. Очевидно, що для атому $\text{Mn}(2)$ більш характерне координаційне число 5, ніж для атому $\text{Co}(2)$, що й обумовлює забарвлення сполуки $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$.

У структурі $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ дві кристалографічно нееквівалентні групи $[\text{P}_2\text{O}_7]$ містять місткові фрагменти $\text{P}(1)\text{-O}(4)\text{-P}(2)$ ($\angle 126,7^\circ$) та $\text{P}(3)\text{-O}(11)\text{-P}(4)$ ($\angle 132,6^\circ$). Довжина зв'язків $\text{P}(1)\text{-O}(4)$ та $\text{P}(2)\text{-O}(4)$ у першій дифосфатній групі дорівнює $1,621 \text{ \AA}$ та $1,636 \text{ \AA}$. Довжина зв'язків угруповання $\text{P}(1)\text{-O}(4)\text{-P}(2)$ дещо більша ($\Delta 0,069 \text{ \AA}$) за довжину відповідного місткового фрагменту другої дифосфатної групи й становить $3,267 \text{ \AA}$.

Довжина зв'язків P-O в фосфорнокисневих тетраедрах двох груп $[\text{P}_2\text{O}_7]$ лежить у досить широкому інтервалі – $1,495\text{-}1,636 \text{ \AA}$. При цьому в групі $\text{P}(3)\text{P}(4)\text{O}_7$ довжина зв'язків P-O 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 неупорядкованих 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.

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 та з розплавів поліфосфорних кислот, твердофазним та гідротермальним способами одержано ряд сполук з

загальними формулами: $M^I_3M^{III}(PO_4)_2$, $M^I_3M^{III}_2(PO_4)_3$, $M^IM^{III}P_2O_7$, $M^IM^{III}(PO_3)_4$, 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, $M^I_7(M^{III}P_2O_7)_4(PO_4)$ та $M^IM^{III}_2(PO_4)(P_2O_7)$.

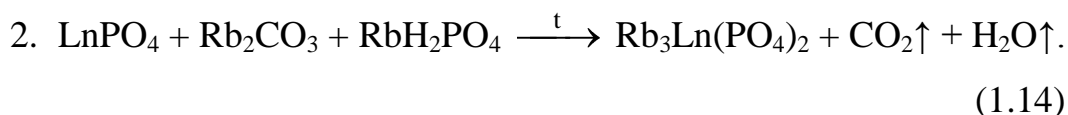
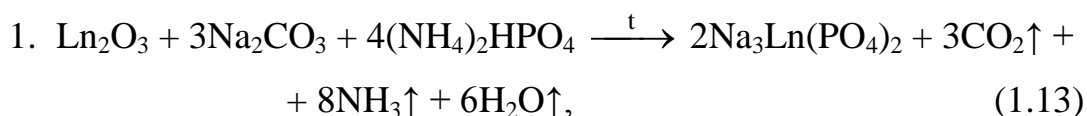
Подвійні фосфати лужних та тривалентних металів утворюють ряди ізоструктурних сполук. Так, якщо розглянути величини іонних радіусів M^{3+} то виявляється, що кожному структурному типу фосфатів відповідає характерна група катіонів металів, радіуси яких знаходяться в певному інтервалі (Δr). Поєднання впливу 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.

Так, наприклад, склад сполук $M^IM^{III}(PO_3)_4$ (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 лантанодів та рідкоземельних елементів з розплавів поліфосфатних кислот присвячено ряд робіт. Особливості вирощування монокристалів фосфатних сполук рідкісно-земельних елементів наведені в огляді Б.Н. Литвина.

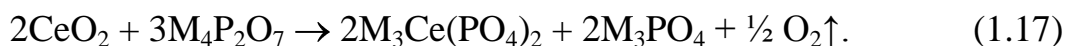
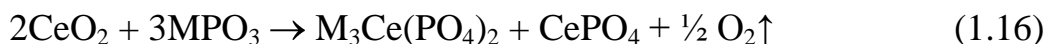
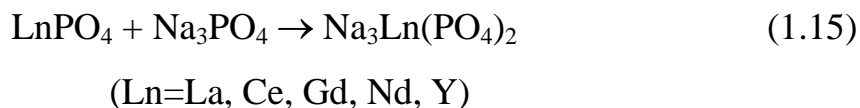
При дослідженні ряду фосфатних розплавів $Na_2O-P_2O_5-Ln_2O_3$ в субсолідусній частині системи виділено і ідентифіковано методами ІЧ-спектроскопії та рентгеноструктурного аналізу подвійні фосфати складу $NaLnP_2O_7$ (Ln – La...Ln). В результаті досліджень встановлено наявність в ряду La-Ln двох структурних типів. Кристалохімічні

аспекти конденсованих фосфатів тривалентних металів (р.з.е.) типу $M^I M^{III} P_4 O_{12}$, $M_2^I M^{III} (PO_3)_5$, $M^I Ln (PO_3)_4$ та деяких інших зведені в роботах К.К.Палкіної. 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) наведені в літературі – 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:



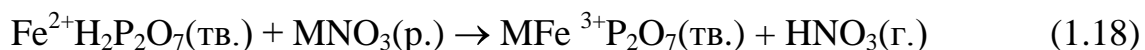
Наведені подвійні фосфати лантаноїдів можна синтезувати з розплавів поліфосфатних кислот та методом твердофазної взаємодії. Сполуки загального складу $M_3^I (Ln)_2 (PO_4)_3$ (де Ln – Ln-Pr, Sm, Y) отримано при твердофазній взаємодії стехіометричних кількостей $Ln(NO_3)_3$ з фосфатами Na_2HPO_4 або K_2HPO_4 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° С одержано монокристали подвійних фосфатів типу $M_3^I(Ln)_2(PO_4)_3$.

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 $K_6Fe_2(P_2O_7)_3$. Індивідуальність одержаних фосфатів підтверджено методами ІЧ-спектроскопії та паперової хроматографії. Детально вивчена будова та синтез подвійних фосфатів складу $M^I M^{III} P_2 O_7$ (де M^I – Li, Na, K, Rb; M^{III} – Fe, Cr, Al, In). Наведені сполуки одержують шляхом кристалізації із шихт багатоконпонентного складу в інтервалі температур 1000-1300° С.

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. Кристалографічні характеристики подвійних фосфатів $M^I Fe P_2 O_7$ (де M^I – Li, Na, K, Rb) наведені в роботах. Сполука $NaFeP_2O_7$ є антиферомагнетиком і кристалізується в моноклінній сингонії, пр. гр. $P2_1/c$ з параметрами кристалічної решітки: $a=7,312$, $b=7,853$, $c=9,557$ Å; $\beta=111,9^\circ$; $Z=4$.

Встановлено можливість синтезу наведених фосфатів $M^I Fe P_2 O_7$ методом іонного обміну. Так, при взаємодії $FeH_2P_2O_7$ 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). При дослідженні взаємодії в

розплавах систем $M_2O-MnO_2-P_2O_5-H_2O$ (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 $140-400^\circ C$ при відношенні компонентів $M^I:Mn$ (n) у вихідних сумішах рівному $n=5; 7,5; 10$, а співвідношення $P:Mn$ залишалось постійним – 15.

Новий підхід до синтезу конденсованих фосфатів лужних і перехідних металів в розплавах поліфосфорних кислот – використання окисно-відновних перетворень, що приводять до утворення фосфатів, у яких полівалентний метал має різні ступені окиснення. Особливість підходу полягає у направленості формування аніону під дією катіонів металів у розплавах ПФК при температурах $150-500^\circ C$. 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 $Mn(III)$: $M_3^I Mn^{II} Mn^{III} (P_6O_{18})_2$, $M_3^I M_3^{II} Mn^{III} (P_6O_{18})_2$, $M^I M^{III} M^{III} P_6O_{18}$ 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 ($150-450^\circ C$) 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 $Al_4(P_2O_7)_3 \cdot 17H_2O$. Ряд подвійних фосфатів $M^I MoP_2O_7$ (де $M^I - Na, K, Cs$), 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 $900-1300^\circ C$.

Одержання подвійних фосфатів $M^I M^{III} P_2 O_7$ та $M^I M^{III} M^{IV} (P_2 O_7)_2$, які містять у своєму складі низьковалентний титан (III) та ванадій, досить детально досліджено. Запропонований новий підхід до синтезу фосфатів типу $M^I M^{III} P_2 O_7$, $M^I M^{III} M^{IV} (P_2 O_7)_2$ та $M^I M^{III} M^{IV} (PO_4)_3$, який полягає у взаємодії нітриду титану TiN або оксиду $Ti_2 O_3$ з розплавами систем $M_2 O-P_2 O_5-TiN (Ti_2 O_3)$ (де M – Na, K, Rb, Cs) в широкому інтервалі температур і мольних співвідношень $M_2 O:P_2 O_5$.

Монокристали $KTiP_2 O_7$ кристалізуються в моноклінній сингонії, пр. гр. $P2_1/c$ (параметри кристалічної решітки: $a=7,399(5)$, $b=10,259$, $c=8,207(3)$ Å; $\beta=106,48^\circ$; $Z=4$). Дана сполука ізоморфна до ряду подвійних дифосфатів загального складу $KM^{III} P_2 O_7$ (де M^{III} – Fe, Al, Ga, V, Cr, Mo). В основі структури наведених сполук лежить тривимірний каркас, який утворений поєднанням октаедрів $[TiO_6]$ та дифосфатних груп $[P_2 O_7]$ 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 $[TiO_6]$ в структурі $KTiP_2 O_7$ лежать в межах 1,954-2,075 Å і є характерними для тривалентного титану.

Фазоутворення та розчинність оксидів 3d-металів в розплавах систем $M_2 O-P_2 O_5-M^{III} O_3$ (де M^{III} – Fe, Cr, Al, In) розглянуто у роботах. Показано, що для наведених систем у більшості випадків зростання співвідношення $M_2 O:P_2 O_5$ призводить до послідовного утворення складних фосфатів: $M^{III} (PO_3)_3$, $M^I M^{III} (PO_3)_4$, $M^I M^{III} P_2 O_7$, $M^I M^I M^{III} (PO_4)_3$ та деяких інших сполук. При цьому кожна точка системи $M_2 O-P_2 O_5-Me_x O_y$ характеризується певним мольним співвідношенням $M_2 O:P_2 O_5$ 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.

Досить широко досліджені фізичні властивості подвійних фосфатів сімейства NASICON, відомих як суперіонні провідники та сегнетоелектрики. 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. Температура переходу полярної (α) в суперіонну (β)-модифікацію може змінюватись при різноманітних заміщеннях в структурі "ФОСКАН" підвищуватись (заміна Sc на Ti) або знижуватись (заміна Sc на Fe). 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. Закономірності у зв'язку "склад-структура-властивість" стимулювали всебічне дослідження та розробку методів синтезу подвійних фосфатів з структурними каркасами $\{\text{M}_2(\text{PO}_4)_3\}_\infty^{n-}$ типу NASICON.

Подвійний ортофосфат $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ синтезовано при кристалізації з розчин-розплавів фосфатів лужних металів, насичених Fe_2O_3 . Вищезгаданий фосфат має підвищену іонну провідність. Кристалічна структура сполуки (при 300°C) має такі параметри: пр. гр. $R_{\text{срп}}$, $a=8,592$, $b=12,129$, $c=8,637 \text{ \AA}$; $Z=4$. Основу структури складають зв'язані в ланцюги октаедри $[\text{FeO}_6]$ та тетраедри $[\text{PO}_4]$, які сполучені вершинами в тривимірний каркас $\{\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3\}_\infty^{3-}$. Перехід

високотемпературної ромбічної модифікації (пр. гр. $R\bar{3}m$, каркас $\{\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3\}_\infty$) до низькотемпературної моноклинної 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. Значне підвищення іонної провідності виявлено при зміщенні Ti^{4+} на M^{3+} ($\text{M} - \text{Al}, \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Sc}, \text{In}, \text{Lu}, \text{La}, \text{Y}$) в сполуках типу $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, 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 $0 \leq n \leq 4$). 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 моноклинну 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 літературі. 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 NaH_2PO_4 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ та $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Cr_2O_3 або Fe_2O_3) при температурі 1150°C . 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 $(M^{III}P_2O_7)_4$, в яких центральний тетраедр $[PO_4]$ сполучений вершинами з чотирма поліедрами $[FeO_6]$, кожен з яких зв'язаний з сусіднім октаедром за рахунок загальних вершин груп $[P_2O_7]$. Отримано подвійні фосфати типу $M^I M^{III}_2 (PO_4)(P_2O_7)$ та $KTa(PO_3)_2(P_2O_7)$, $M^I_3 M^{III} P_8 O_{23}$ 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: $(Cs_{0,92}K_{0,08})Na_9[PO_4]F_2$, $Na_5TiP_2O_9F$ та $Na_{4,6}FeP_2O_{8,6}F_{0,4}$. При дослідженні впливу іонів F^- на розчинність оксидів Me_2O_3 в розплавах систем $M_2O-P_2O_5-Me_2O_3-MF$ (де $M - Li, Na, K$; $Me - Fe, Cr, Al$) встановлено утворення подвійних фторидофосфатів $Na_5Cr(PO_4)_2F$, $Na_3Cr_2(PO_4)_2F_3$, $KCrPO_4F$ та деяких інших фосфатних сполук. В результаті досліджень встановлено кристалічну будову синтезованих сполук, запропоновано методики одержання подвійних фторидофосфатів різних типів.

Розплави систем $M_2O-P_2O_5-M_2O_3-MF$ виявились зручним середовищем для вирощування монокристалів сполук типу $M^I M^{III} PO_4 F$ (де $M^I - Na, K, Rb$; $M^{III} - Fe, Cr, Al, Ga$), які є структурними аналогами КТР.

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 M_2O-

$P_2O_5-Me_xO_y-(MF)$ 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. В бінарних системах $MPO_3-MF(MCl)$, $M_4P_2O_7-MF(MCl)$, $M_3PO_4-MF(MCl)$ встановлено температури відповідних евтектик та зафіксовано утворення фосфатних сполук різних типів. Так, у системі $M_4P_2O_7 - MCl$ (де $M - Na, K$) мають місце евтектики з $T_{топл}$ рівною 728 та $738^\circ C$ відповідно. При цьому для дифосфатів лужних металів виявлено велику кількість фазових переходів, спричинених зміною просторової конфігурації $P_2O_7^{4-}$ -іонів – від кутової до майже лінійної. В твердих фазах трьох наведених типів фосфато-хлоридних систем встановлено утворення сполук типу $MPO_3 \cdot 2MCl$, $3M_3PO_4 \cdot MCl$ та $MPO_3 \cdot 3M_4F_4$ відповідно.

Фосфато-хлоридні та фосфато-фторидні системи лужних металів використовуються при синтезі подвійних фосфатів лужних та d-металів. Присутність тих чи інших кількостей відповідних галогенідів (MF, MCl) значною мірою впливає на розчинність та взаємодію оксидів полівалентних металів в розплавлених системах типу: MPO_3-MHal , M_3PO_4-MHal та $M_4P_2O_7-MHal$ (де $M -$ лужний метал).

Галогеніди лужних металів виступають у ролі деполімеризаторів поліфосфатних ланцюжків у розплаві, внаслідок чого розриваються зв'язки $-P-O-P-O-$ і утворюються зв'язки $-O-P-$

O–M–O–, завдяки чому і зменшується в'язкість фосфатних розплавів та збільшується розчинність оксидів d-металів в фосфатних системах різних типів.

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 OH-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 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.

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). Вченими запропоновано використання системи $2KF$ - $Mn_2P_2O_7$ для синтезу нового подвійного фосфату $K_2Mn_2P_2O_7F_2$.

При вивченні взаємодії у системах MF-P₂O₅ Г. Грунце встановив, що продуктами реакцій в системах можуть бути ряд фтор- та поліфосфатів у розплаві, HF і навіть PO₃F в газовій фазі.

Один з основних напрямків досліджень подвійних фосфатів лужних та полівалентних металів був розвинутий школою академіка І.В. Тананаєва. 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 K₂O-P₂O₅-Ln₂O₃ були одержані подвійні фосфати типу K₃M^{III}(PO₄)₃ (де M^{III} – Nd, Dy) та тверді розчини на їх основі.

Досліджено вплив фтору на структуру, термічні та механічні властивості фосфатного скла. Встановлено, що введення F⁻ іону в фосфатне скло системи NaPO₃-CaF₂-AlF₃ призводить до збільшення коефіцієнту термічного розширення (α), а часткове заміщення полімерних фосфатних фрагментів сприяє утворенню твердих розчинів на основі (Ba, Ce)TiO₃ 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-(NH₄)₂PO₄-H₂O та CsF-FeO-(NH₄)₂HPO₄-H₂O виділено кристали нових фосфатів K₂Mn₂P₂O₇F₂ та (Cs_{0,92}K_{0,08})NaFe₉(PO₄)₆F₂.

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) в фосфатних та фосфато-галогенідних системах. В подальшому було систематизовано одержані результати по дослідженню будови та властивостей кристалічних сполук, які утворюються в системах $M_2O-P_2O_5-Me_xO_y$. 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 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 ($M_2P_4O_{11}-MP_2O_7$). 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.

Проведено систематичне дослідження розчинності та взаємодії оксидів CoO , NiO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 в розплавах систем $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ (де M – Li , Na , K) в широкому інтервалі температур та мольних співвідношень $\text{M}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$. 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.

Для ряду систем $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Me}_2\text{O}_3$ (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, встановлено області їх кристалізації та запропоновано способи синтезу фосфатних сполук. При цьому показано, що наявність в розплавах $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Me}_x\text{O}_y$ 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 KTiOPO_4 (КТР). Відкриття у 80-х роках 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 KTiOPO_4 , 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. Заміна калію на інші лужні метали в структурі M^ITiOPO_4 , де M^I – Li, Na, призводить до

перебудови ланцюжків з $[\text{TiO}_6]$ -октаєдрів, яка пов'язана з розмірами полієдрів лужних металів та їх поляризуючою здатністю. При цьому іони лужних металів виступають компенсаторами заряду та впливають на процес формування матриці структури.

Вивчена структура та деякі електрофізичні властивості монокристалів складу $\text{K}_{0,84}\text{Na}_{0,16}\text{TiOPO}_4$. Часткове заміщення лужного металу в структурі KTiOPO_4 дає змогу впливати на сегнетоелектричні та нелінійно-оптичні властивості, 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 M^{I} – Li, Na, K, Rb, Cs; M^{IV} – Sn, Ge). Досліджено будову ряду фосфатів $\text{KM}^{\text{III}}\text{PO}_4\text{F}$ (де M^{III} – Cr, Fe, Al), 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 полієдру $[\text{TiO}_6]$ на атом фтору. Гетеровалентні заміщення титану на комбінації з 3d-металів 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, суперіонні та піроелектричні властивості.

В огляді з кристалохімії подвійних фосфатів А.М. Смолеговського 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 $\text{M}_3^{\text{I}}\text{M}_2^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$. Досить детально досліджено синтез та структури подвійних фосфатів $\text{M}_3^{\text{I}}\text{M}_2^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ (де M^{I} – Li, Na, K; M^{III} – Sc, Fe, Ti, Cr). Фосфати типу $\text{M}_3^{\text{I}}\text{M}_2^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ (де M^{I} – Li, Na; M^{III} – Fe, Sc) мають підвищену іонну провідність та сегнетоелектричні

властивості, як і багато споріднених сполук з структурними каркасами $\{M_2(\text{ЭO}_4)_3^{n-}\}_\infty$. Так, подвійні фосфати $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ і $\text{Li}_3\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ (M^{III} – Sc, Fe, Ti) та тверді розчини на їх основі, наприклад, $\text{Li}_{3-2x}(\text{Sc}_{1-x}\text{M}_x)_2(\text{PO}_4)_3$ (де M – Ti, Zr; $x=0,10$) володіють іонною провідністю. Подвійні фосфати складу $\text{Na}_3(\text{Sc}, \text{Cr})_2(\text{PO}_4)_3$ – відомі представники сегнетоелектриків із сімейства сполук з структурними каркасами $\{M_2(\text{ЭO}_4)_3^{4-}\}_\infty$.

Структурні дослідження та синтез фосфатів типу $\text{M}^{\text{I}}\text{M}_2^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ (де M^{I} – Li, Na, K, Rb, Cs; M^{IV} – Th, Hf, Zr, Sn, Ti) описано в літературі. Більшість сполук синтезовано з розплавів мета- та дифосфатів лужних металів насичених відповідними оксидами, взятими у певних концентраціях. Подвійні фосфати типу $\text{NaM}_2^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ (де M^{IV} – Th, U, Zr, Hf) одержано при спіканні стехіометричних кількостей відповідних реагентів при 1100-1200° С або кристалізацією з застосуванням різних флюсів. Наявність сегнетоелектричних властивостей сполук $\text{NaTh}(\text{PO}_4)_3$ і $\text{KTh}(\text{PO}_4)_3$, синтезованих з розплавів, та детальний аналіз їх структурних особливостей наведено у роботах. Встановлена можливість одержання монокристалів подвійних фосфатів $\text{NaGe}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{M}^{\text{I}}\text{Sn}_2(\text{PO}_4)_3$ (де M^{I} – Na, K, NH_4) гідротермальним та твердофазним методами.

Найбільш відомим та дослідженим представником іонних провідників сімейства сполук "NASICON" є подвійний фосфат $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, структуру якого вперше розшифровано Хагманом у 70-х роках. Структура сполуки належить до ромбоєдричної сингонії, пр. гр. $\text{R}\bar{3}\text{c}$, параметри кристалічної решітки: $a=8,804$, $c=22,758$ Å. Основу структури складає каркас $\{\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3^-\}$, побудований з об'єднаних

вершинами поліедрів $[\text{ZrO}_6]$ та $[\text{PO}_4]$. 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 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 $[\text{SiO}_4]$ та $[\text{PO}_4]$, частину позицій фосфатних поліедрів у структурі $\text{M}^{\text{I}}\text{M}_2^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ можна замістити на тетраедри $[\text{SiO}_4]$. Так, були отримані тверді розчини заміщення $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ та $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{In}_x(\text{PO}_4)_3$ ($0 < x < 1,85$), які мають значну іонну провідність за рахунок збільшення кількості рухливих іонів Na^+ в порожнинах каркасу. За останній час з'явилися повідомлення про вивчення будови та іонної провідності твердих розчинів $\text{Na}_{1+x}\text{M}_x\text{Zr}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$, в яких частину позицій атомів цирконію займають 4f-метали – Yb, Er, Dy.

На відміну від подвійного фосфату $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, у структурі сполук з тривимірним каркасом $\{\text{M}_2(\text{PO}_4)_3^{n-}\}$ (де M – U, Th та інші 4f-метали) відсутні ланцюжки, а атоми кисню об'єднують поліедри $[\text{MO}_6]$ та $[\text{PO}_4]$ у структурні блоки. Згідно А.М. Смолеговського, спостерігається пониження симетрії просторової групи $\text{R}\bar{3}c$ до $\text{C}2/c$ (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. Таким чином, для фосфатних сполук чітко прослідковується взаємозв'язок склад-структура-властивість. Сегнето-електричні 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. Встановлена можливість твердофазного синтезу сполук типу $M^I Ni_2 M^{IV} (PO_4)_3$ та $M^I_3 M^{II} M^{IV} (PO_4)_3$ (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 ромбодричній сингонії і є ізоструктурними з $NaZr_2(PO_4)_3$, тому можуть бути використані як іонні провідники.

Ряд подвійних фосфатів, які належать до "олівіноподібного" типу $LiM^{II}PO_4$ (M^{II} – Ni, Co, Mn) мають аномальні магнітні властивості. При температурах ($23 \pm 2^\circ C$) сполуки переходять з парамагнітного в антиферомагнітний стан, про що вказує максимальне значення магнітної сприйнятливості (χ). При температурах від -266° до $+27^\circ C$ для монокристалів $KTiOPO_4$ досліджені температурні залежності оптичного подвійного променезаломлення. Виявлено різку зміну подвійного променезаломлення, яке проявляється в температурному інтервалі від -146° до $-118^\circ C$ і супроводжується явищем гістерезису. Каталітичні властивості деяких нових складних подвійних ортофосфатів цирконію та заліза наведені в роботі. За останні роки значних успіхів досягнуто в області біохімії неорганічних поліфосфатів та у створенні матеріалів на основі полімерних фосфатів, сумісних з людським організмом.

При проведенні дослідження розчинності та фазоутворення оксиду Mn_2O_3 в розплавах систем $M_2O-P_2O_5-Mn_2O_3$ (де $M=Na, K$) встановлені області кристалізації нових подвійних фосфатів $NaMn_6(P_3O_{10})(P_2O_7)_2$ та $KMn_6(P_3O_{10})(P_2O_7)_2$.

Кристалічну будову монокристалів сполук встановлено методом повного рентгеноструктурного аналізу. Рентгеноструктурні дослідження проведені на чотирьохколовому дифрактометрі “Siemens РЗ/РС” (молібденове випромінювання, графітовий монохроматор). Розшифровка та уточнення параметрів структури фосфатів проведені з використанням комплексу програм “SHELX-97”.

Згідно даних рентгеноструктурного аналізу, одержані сполуки ізоструктурні і належать до моноклінної сингонії, пр.гр. $P2_1/m$. Параметри елементарної комірки фосфатів $NaMn_6(P_3O_{10})(P_2O_7)_2$ та $KMn_6(P_3O_{10})(P_2O_7)_2$ уточнені методом найменших квадратів по 24 рефлексах в діапазоні кутів $24^0 \leq \theta \leq 40^0$ і дорівнюють: $a = 5.350$ (5.358) Å, $b = 26.643$ (26.697) Å, $c = 6.566$ (6.575) Å, $\beta = 107.25^0$ (107.22^0); $Z=2$, $\rho=3.575$ (3.568) г/см³. Інтегральні інтенсивності виміряні $2\theta:\theta$ методом в інтервалі кутів $3,05^0 \leq 2\theta \leq 30,07^0$, швидкість сканування становила 2-29 град./хв. В масив даних було введено поправку на фактор Лоренца та враховано корекцію на поглинання.

У основі кристалічної структури фосфатів $MMn_6(P_3O_{10})(P_2O_7)_2$ (де $M = Na, K$) лежить просторовий каркас, побудований з ланцюжків октаедрів $[MnO_6]$, які з'єднані ребрами, та тетраедрів $[PO_4]$, об'єднаних в $[P_2O_7]$ та $[P_3O_{10}]$ групи. Елементарна ланка ланцюжка поліедрів мангану складається з трьох деформованих октаедрів, у яких довжина зв'язків $Mn-O$ лежить в межах 2,090-2,442 Å.

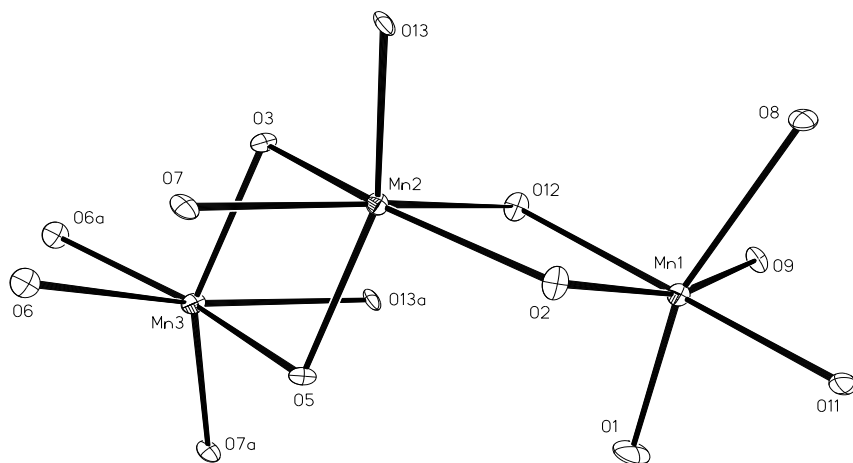


Рис. 4. Елементарна ланка ланцюжка поліедрів мангану в структурі



Октаедри Mn(1) та Mn(2) об'єднуються через ребро O(2)–O(12), утворене екваторіальними атомами, тоді як поліедри Mn(2) і Mn(3) об'єднуються через ребро O(5)–O(3), утворене екваторіальним і аксіальним атомами (рис. 1). Через елементарну решітку вздовж осі *ou* проходять два "хвилеподібних" ланцюжки октаедрів з періодом повторюваності рівним 12 (рис. 5).

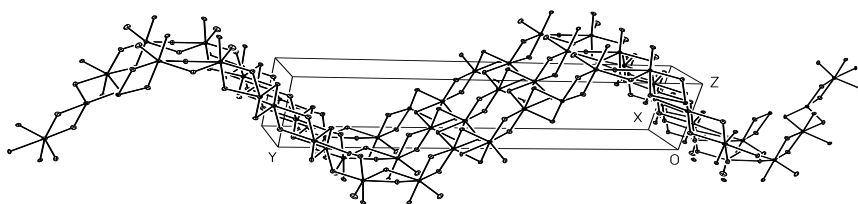


Рис. 5. "Хвилеподібні" ланцюжки октаедрів мангану в структурі



В структурі сполук типу $\text{MMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (де M=Na, K) вперше зафіксовано наявність ланцюжків з октаедрів $[\text{MnO}_6]$. Присутність таких складових структурних фрагментів може впливати

на фізико-хімічні властивості отриманих фосфатів. Вивчення взаємозв'язку „склад-структура-властивість” для наведеного типу сполук дозволить чітко встановити фактори, які обумовлюють ті чи інші характеристики складних подвійних фосфатів.

Для підтвердження наявності Mn^{2+} в складі подвійних фосфатів з різними фосфатними аніонами були проведені ЕПР-спектроскопічні дослідження на полікристалічних зразках. На рис. 6 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 $[MnO_6]$ та термічними коливаннями решітки. 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.

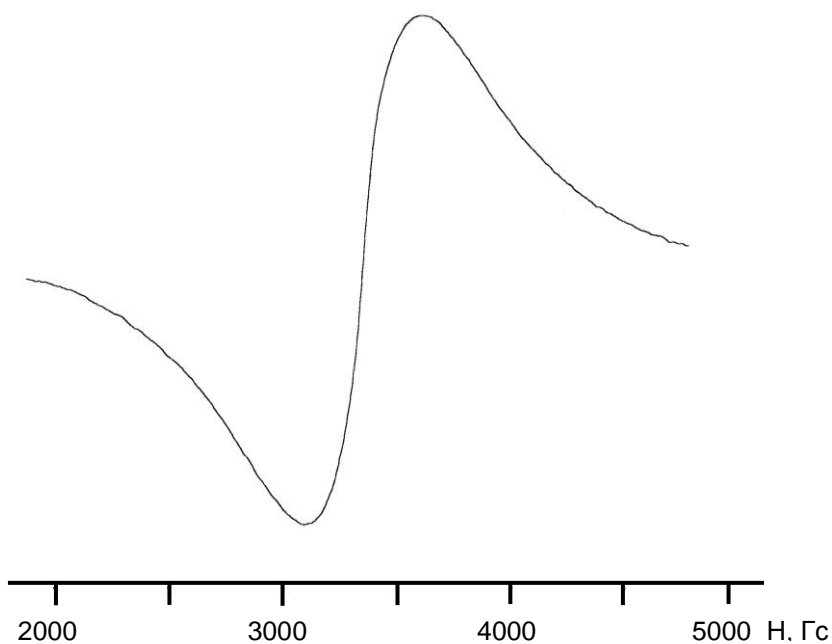


Рис. 6. ЕПР-спектр $MMn_6(P_3O_{10})(P_2O_7)_2$.

За даними дериватографічних досліджень сполуки $\text{KMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ та $\text{NaMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ є досить стійкими і не плавляться до температури 1000°C . При нагріванні в динамічному режимі зі швидкістю 5 град./хв. сполуки не втрачають масу, що також свідчить про присутність Mn^{2+} в складі подвійних фосфатів.

Рентгеноструктурні характеристики синтезованих фосфатів та їх особливості, зокрема наявність ланцюжків з октаєдрів мангану обумовили магнетохімічні дослідження сполук. В таких ланцюжках з $[\text{MnO}_6]$ безперечно відбувається взаємодія між поліедрами мангану. Температурні залежності добутку магнітної сприйнятливості та температури χT для фосфатів $\text{KMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ та $\text{NaMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ наведені на рис. 7. Одержані при кімнатній температурі значення χT для сполуки $\text{KMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ складає $11,8 \text{ М.Б.}$ і є нижчим, ніж теоретично розраховане ($17,74 \text{ М.Б.}$). В інтервалі температур $300\text{-}100 \text{ К}$ значення χT майже не змінюється, а різке зменшення магнітної сприйнятливості в інтервалі $100\text{-}4 \text{ К}$ свідчить про наявність антиферромагнітної взаємодії між магнітними центрами мангану.

Дані магнітної сприйнятливості синтезованих фосфатів були кількісно проаналізовані в припущенні ізотропної взаємодії між магнітними центрами, використовуючи гамільтоніан спінової системи:

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

Найкраще узгодження експериментальних даних з теоретичними в інтервалі температур $4\text{-}40 \text{ К}$ досягнуто при значенні параметрів $J=0,70(7) \text{ см}^{-1}$ та $g=1,99$ з фактором узгоджуваності $R^2=0,995$. Для

подвійних фосфатів $\text{KMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ та $\text{NaMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ значення χT в інтервалі 100-300 К майже не змінюється. Нижче температури 100 К зменшення χT більш значне та вказує, що між трикутниками мангану існує слабка антиферромагнітна взаємодія (рис. 8).

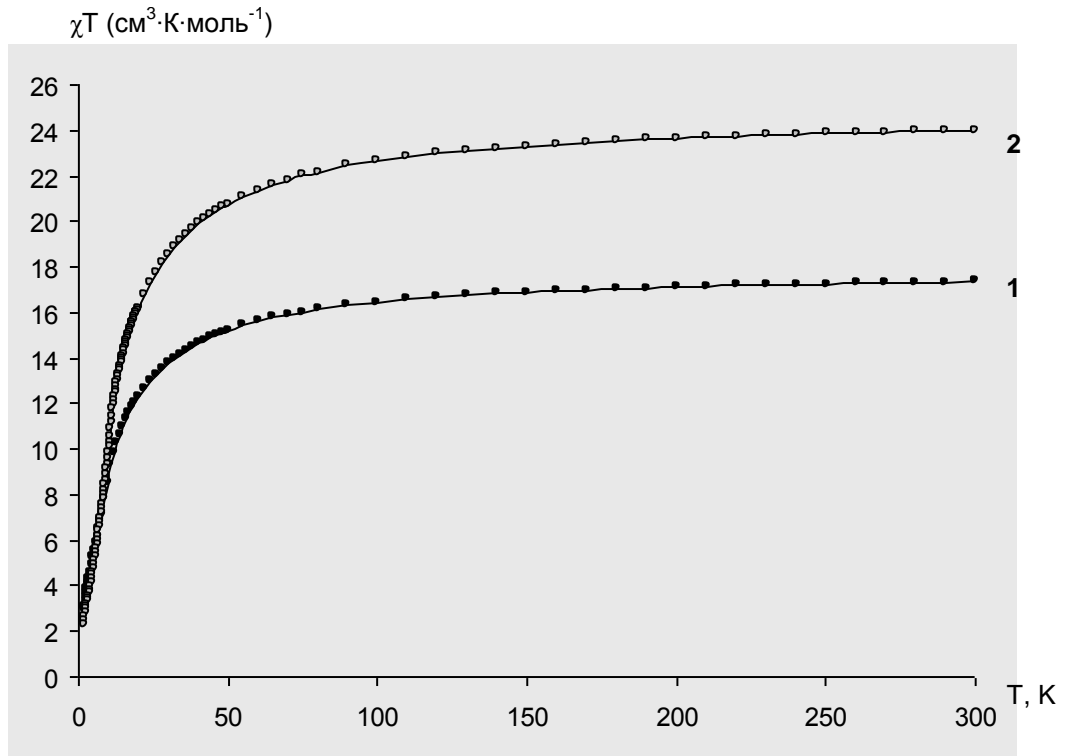


Рис. 7. Залежність добутку магнітної сприйнятливості χT від температури для сполук:

1 – $\text{KMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$; 2 – $\text{NaMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

Для синтезованих сполук досліджено залежності діелектричної сталої (ϵ) від температури. Вимірювання залежності проводили на мікрохвильовому ближньо-польовому мікроскопі на частоті 30 Гц. Збільшення (ϵ) при підвищенні температури є досить характерним для діелектриків, зокрема, для полікору (рис. 8, крива (1)).

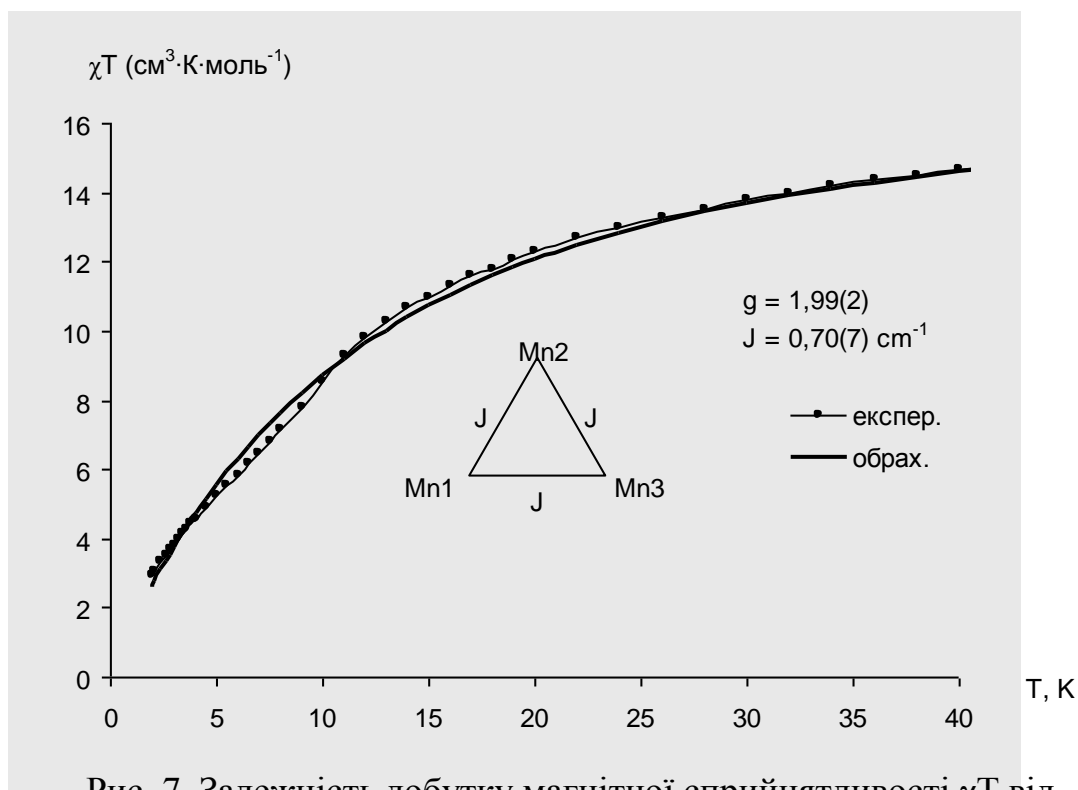


Рис. 7. Залежність добутку магнітної сприйнятливості χT від температури для сполуки $\text{KMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

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 сталої зростають, що свідчить про можливість використання одержаних сполук типу $\text{MMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ в якості термостабільних діелектриків НВЧ.

Наведений спектр фізико-хімічних властивостей синтезованих сполук вказує на можливість різнопланового використання наведених фосфатів при розробці функціональних матеріалів, які можна застосовувати в різних галузях науки і техніки.

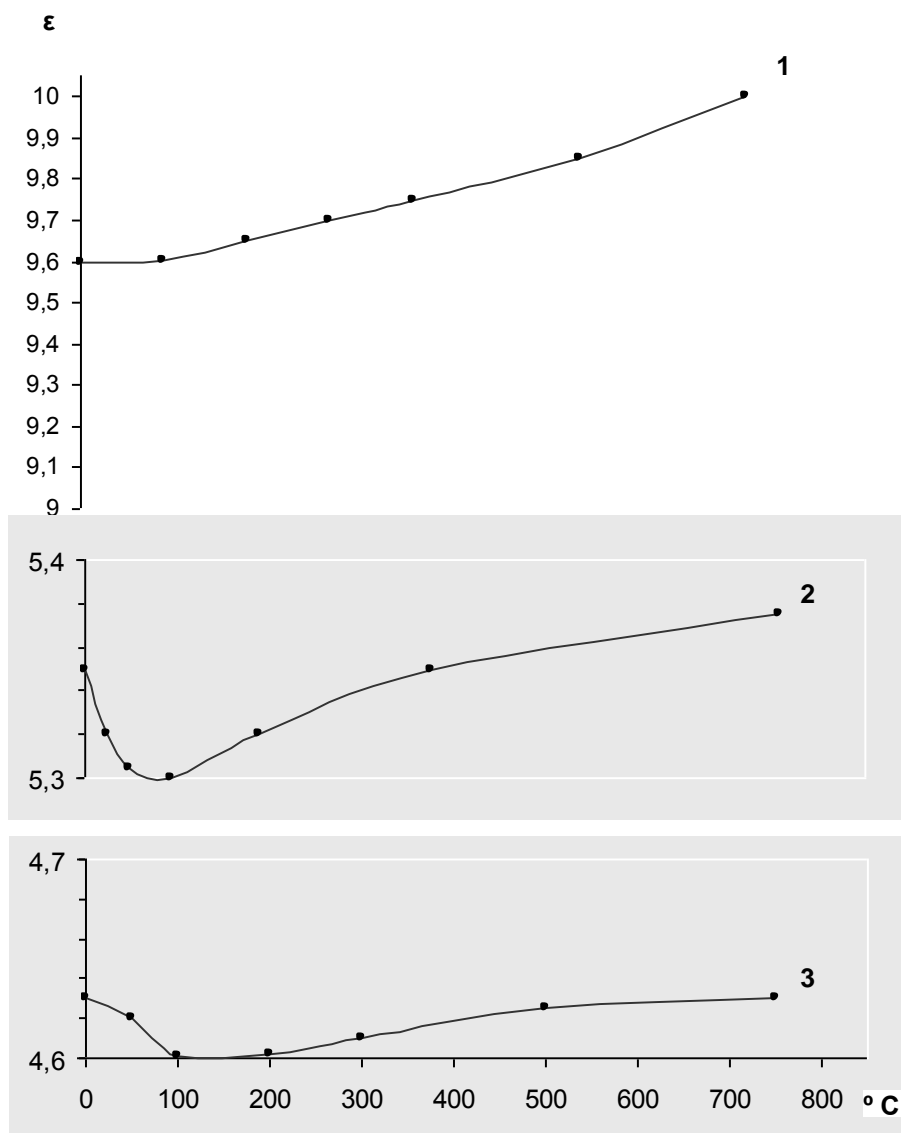


Рис. 8. Залежність діелектричної сталості (ϵ) від температури:
 1 – полікор, 2 – $\text{NaMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, 3 – $\text{KMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$.

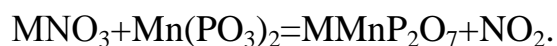
Синтез та дослідження подвійних фосфатів мангану (III) є перспективним напрямком досліджень для одержання ряду сполук з цінними електрофізичними, магнітними, нелінійно-оптичними та суперіонними властивостями.

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).

Застосований спосіб синтезу подвійних фосфатів мангану (III) при безпосередньому окисненні нітратами лужних металів фосфатних сполук мангану (II).

При проведенні попередніх досліджень показано можливість утворення подвійних фосфатів мангану (III) шляхом твердофазної взаємодії. Для цього досліджено взаємодію еквімолярних сумішей вихідних речовин за реакцією методом термогравіметричного аналізу на деріватографі "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

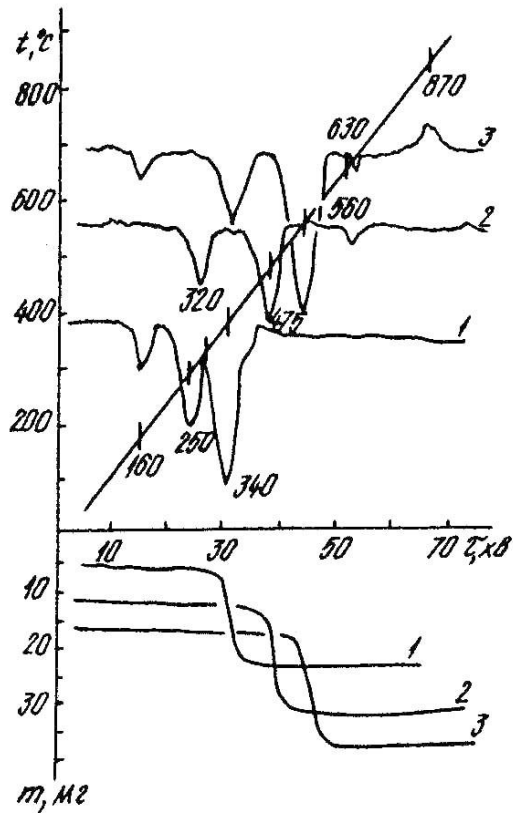


Рис. 7.1. Дериватограми сумішей: 1 – $\text{LiNO}_3\text{-Mn(PO}_3)_2$; 2 – $\text{NaNO}_3\text{-Mn(PO}_3)_2$; 3 – $\text{KNO}_3\text{-Mn(PO}_3)_2$

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 MMnP_2O_7 показали, що взаємодія за схемою (7.1) проходить приблизно на 90%, при цьому залишається невелика кількість вихідного метафосфату мангану.

повністю. 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

Наявність аніонів $P_2O_7^{4-}$ в складі синтезованих подвійних дифосфатів мангану $M^I Mn^{III} P_2O_7$, підтверджують характеристичні смуги поглинання в ІЧ- спектрах – ν_s P-O-P та ν_{as} і ν_s (PO₂) груп в інтервалах 740-760, 940-980 та 1080-1140 cm^{-1} відповідно). Одержані сполуки досліджено методом рентгенофазового аналізу (табл..).

Таблиця

Дані рентгенофазового аналізу для синтезованих подвійних фосфатів

LiMnP ₂ O ₇		NaMnP ₂ O ₇		KMnP ₂ O ₇	
I/I ₀ , %	d, Å	I/I ₀ , %	d, Å	I/I ₀ , %	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 є проведення синтезу фосфатів мангану з розплавів нітратів лужних металів. Так, при взаємодії сумішей із співвідношеннями $MnO_3 : Mn(PO_3)_2$ (10:1 та 5:1 мас. част.) в інтервалі температур 350-450° С були отримані подвійні дифосфати $MMn^{III}P_2O_7$ 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 ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$ (смуги поглинання в інтервалі 16000-20000 cm^{-1}) (рис. 7.2). Переходи при більш високих енергіях (26000-30000 cm^{-1}) відповідають смугам переносу заряду. Таке віднесення смуг поглинання в електронних спектрах дифузного відбиття отриманих дифосфатів узгоджується з літературними даними.

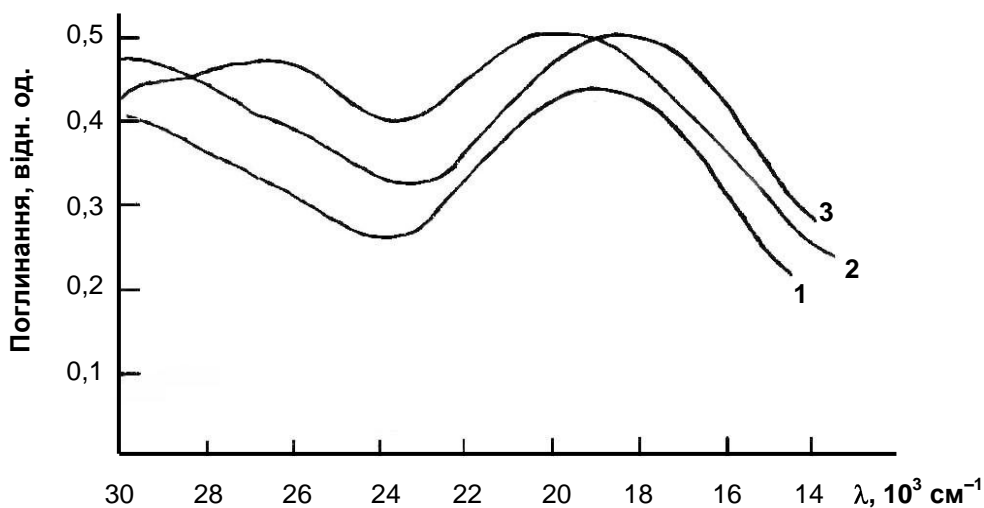


Рис. 7.2. Електронні спектри дифузного відбиття подвійних дифосфатів: 1 – LiMnP_2O_7 ; 2 – NaMnP_2O_7 ; 3 – KMnP_2O_7 .

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

Досліджена взаємодія в розплавах систем $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MnO}$ (де M – Li, Na, K) у температурному інтервалі від 350 до 750° С у присутності помірних кількостей відповідних нітратів MNO_3 та при їхньому надлишку. Концентрація оксиду мангану (II) у вихідних

сплавах систем залишалась постійною – 20% (мас.). Мольні співвідношення $M_2O:P_2O_5$ змінювали в межах від 0,5 до 1,0 (легкоплавка область системи $M_2O-P_2O_5$); 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° С і повільно охолоджували до температури 450-550° С 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 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MnO}-\text{LiNO}_3$ чистої кристалічної фази одержати не вдалося – утворюється суміш двох сполук $\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ та $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Подвійний дифосфат натрію кристалізується при мольних співвідношеннях $\text{M}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ рівному 0,60-0,66; $\beta\text{-K}_2\text{MnP}_2\text{O}_7 - \text{M}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ 0,50-0,55. У всіх інших діапазонах систем $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MnO}-\text{MNO}_3$ має місце утворення подвійних дифосфатів $\text{M}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ 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 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ у діапазоні хвильових чисел 800-1200 cm^{-1} , які узгоджуються з літературними даними. Наявність $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ -іонів у складі подвійних дифосфатів чітко визначається присутністю смуг поглинання коливань $\nu_s \text{P-O-P}$ в діапазоні 740-750 cm^{-1} .

У випадку дослідження взаємодії у системах $\{\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MnO}\}:\text{MNO}_3$ (співвідношення 1:10 та 1:5 мас. част.) зневоднені сплави $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MnO}$ 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 ₂ O		Mn ₂ O ₃		P ₂ O ₅	
	розр.	одерж.	розр.	одерж.	розр.	одерж.
Li ₈ MnO(PO ₄) ₃	29,12	29,64	19,17	18,85	51,70	51,51
Na ₂ Mn ₂ O(PO ₄) ₂	17,13	16,40	43,64	43,95	39,22	39,65
K ₄ Mn ₄ (P ₂ O 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 P₂O₇⁴⁻ та PO₄³⁻ (табл.7.4).

Таблиця 7.4

Віднесення смуг поглинання в ІЧ-спектрах отриманих сполук (см⁻¹)

Віднесення частот	Формула сполуки		
	Na ₂ Mn ₂ O(PO ₄) ₂	K ₄ Mn ₄ (P ₂ O ₇) ₃	Li ₈ MnO(PO ₄) ₃
δ _s (PO ₃) коливан. гратки	440ср.	405сл.	415сл.
	485пл.	430сл.	440сл.
		480ср.	470сл.
δ _s P–O δ _{as} + ν MO	565с.	560с.	515ср.
	615пл.	580с.	590ср.
	655сл.	615пл.	610пл.
ν _s P–O–P		715с.	
		790ср.	
ν _{as} P–O–P	920с.	890с.	
		900пл.	
		990ср.	
ν _s PO ₄ ³⁻ ν _{as} PO ₄ ³⁻	998с.		1035с.
	1040сл.		1100пл.
ν _s PO ₂	1145с.	1035с.	
	1170пл.	1110с.	

$\nu_{\text{as}} \text{PO}_2$		1140пл.	
		1170ср.	
		1190с.	

У табл. 7.5 наведені дані рентгенофазового аналізу одержаних подвійних фосфатів. Для підтвердження наявності мангану (III) у складі виділених подвійних фосфатів 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^{-1} відповідають переходам ${}^4\text{A}_{1g}(\text{G}), {}^4\text{E}_g(\text{G}) \rightarrow {}^4\text{A}_{1g}(\text{G})$. Смуги поглинання в діапазоні 17000-20000 см^{-1} відповідають переходам між компонентами ${}^4\text{T}_{1g}(\text{G}), {}^4\text{T}_{2g}(\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_{1g}$, а в області 27000-30000 см^{-1} – переходам ${}^4\text{P}$ і ${}^4\text{D}$ термів.

Для подвійних фосфатів мангану (III) (див. рис. 7.3, криві (3) та (4)) притаманні переходи між розщепленими компонентами ${}^5\text{E}_g \rightarrow {}^5\text{T}_{2g}$ (смуги поглинання в інтервалі 16000-20000 см^{-1}), а переходи при більш високих енергіях (28000-30000 см^{-1}) відповідають смугам переносу заряду. Віднесення смуг поглинання в електронних спектрах дифузного відбиття синтезованих фосфатів узгоджується з літературними даними.

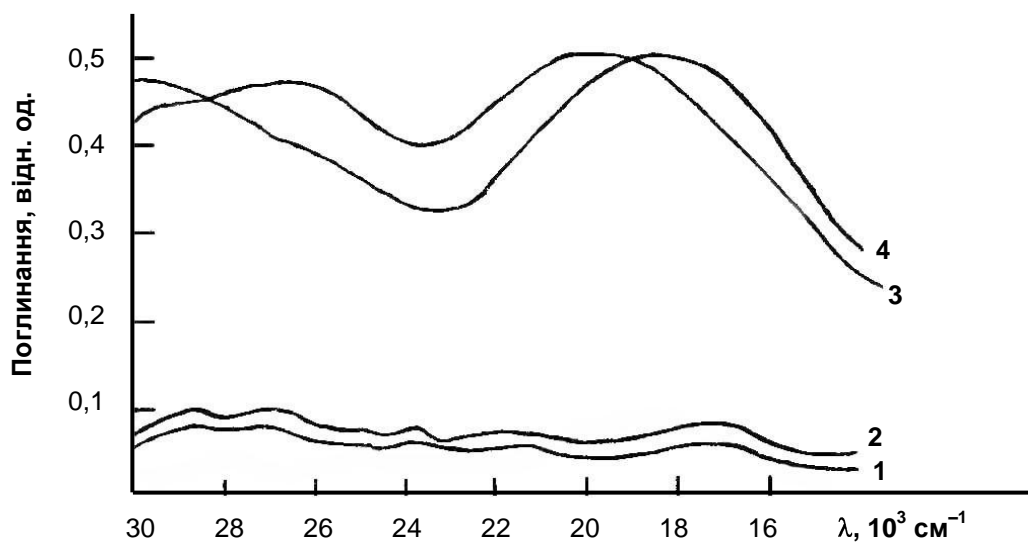


Рис. 7.3. Електронні спектри дифузного відбиття: 1 – $\text{Mn}(\text{PO}_3)_2$; 2 – $\text{K}_4\text{Mn}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$; 3 – $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$; 4 – $\text{Li}_8\text{MnO}(\text{PO}_4)_3$.

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 $M_2O-P_2O_5-MnO$ 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.

1.6. Застосування фосфатів у ролі функціональних матеріалів.

Коротенько викладемо історію хімічної технології фосфатних матеріалів. Фосфор – (з грецької) – означає світлоносний. Алхімік Брандт відкрив елемент фосфор в 1669 році. В кінці XVII століття Бойль отримав фосфорну кислоту, розчиняючи оксид фосфору в воді. З 1770 року фосфор був визнаний основним компонентом кісток тварин. В 1840 р. Лібіг виявив що суперфосфат кальцію придатний для підживлення рослин. Однак так званий „фосфат Томаса„ почали виробляти лише з 1880 року.

До першої половини XX століття фосфорні добрива (суперфосфат кальцію) – найбільш важливий матеріал серед фосфатних хімікатів. Окрім суперфосфату кальцію також вироблялись та використовувались різноманітні фосфати для різноманітних цілей. Але фундаментальні дослідження фосфорвмісних матеріалів не лосить успішно розвивались. Вважали, що фосфати дуже складні матеріали, тому вони залишались не досить розвинутою частиною хімії і хімічної технології протягом великого періоду часу.

Дослідження конденсованих фосфатів, одержаних шляхом дегідратації-конденсації відповідного ортофосфату, були започатковані Грехемом. В 1940 році методи виробництва кераміки вдалось використати у фосфатній технології. Новими фосфатними

продуктами, які були отримані в результаті виробництва стали добрива, які виготовляли по безводній технології, тобто плавлені або кальциновані фосфати, люмінофори. Перша група матеріалів була розроблена фірмою TVA в США, а потім вдосконалена і доведена до виробництва в Японії. Люмінофори отримали назву – „галофосфати кальцію„. Таким чином, фосфати стали продуктами керамічного виробництва, відкривши шлях розвитку фосфатної кераміки в майбутньому.

Фундаментальні дослідження конденсованих фосфатів, які використовуються в якості неорганічних полімерних матеріалів, дали можливість пояснити їх різносторонні властивості, що дозволило широко використовувати конденсовані фосфати в промисловості. Використання конденсованих фосфатів (наприклад, триполіфосфату натрію) призвело до забруднення річок і озер, а деякі фосфати стали негативним „центром уваги„ багатьох вчених і спеціалістів.

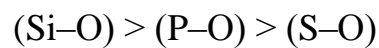
Не дивлячись на ці факти, конденсовані сполуки залишились привабливими об'єктами в якості промислових матеріалів. Наприклад, апатитний люмінофор, зубний фосфатний цемент, оптичне скло, термостійкі фосфатні сполуки і т.д. продовжували вдосконалюватись.

Використання сполук фосфору стало досить поширеним у всьому світі з 1970 року. Наведемо найбільш важливіші характеристики твердих фосфатів:

- 1. Багато фосфатів мають спорідненість з водою.*
- 2. Більшість фосфатів легко гідролізують.*
- 3. Фосфати легко утворюють ланцюжкові полімери.*
- 4. Іонна структура P-O являється анізотропною.*
- 5. Висока легкість P-компонента в фосфаті при високих температурах.*

6. *Фосфати легко плавляться при низьких температурах.*
7. *Багато фосфатів добре розчиняються в кислотах.*
8. *Фосфати кальцію тісно пов'язані з біологічними матеріалами.*
9. *Фосфатна порода необхідна як сировина для різноманітних фосфатів.*

Ці характеристики можуть бути оцінені, якщо порівняти фосфатні сполуки з твердими силікатними сполуками. Енергія зв'язку між М (М–Si, P, S) і киснем змінюється слідуючим чином:



Таким чином, зв'язок P–O є проміжним між зв'язками Si–O і S–O. Іншими словами, сульфат схожий до хімічного реактиву, силікат – до мінералу, а фосфат – проміжний між ними і тому проявляє двоякі властивості. Фосфатні матеріали широко використовуються в промисловості і життєдіяльності.

Різнманітні аспекти використання досить складні і їх можна класифікувати наступним чином:

1. *Структурні характеристики.*
2. *Різнманітні фізичні властивості.*
3. *Поверхневі і порошкові властивості.*
4. *Хімічна стабільність і зношуваність матеріалів.*

В теперішній час можна об'єднати ряд матеріалів у групи згідно їх критеріїв використання.

Таблиця 1. Використання структурних характеристик фосфатних матеріалів.

Структура	Характеристика	Область застосування	Склад
Стабільна кристалічна гратка	Стабільна структура (зміна складу)	Каталізатор (на кислотній основі)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ Са-дефіцитний ГАП
	Стабільна структура (стабільний емісійний спектр)	Люмінофор	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{X})_2$ (X-галоген)
	Стабільна структура (термостабільність)	Сенсор вологості	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
	Псевдорозмірна колонка	Провідник протонів	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
	Канал в просторовій структурі	Провідник іонів (Na^+)	Na-R-Zr-PO_4
	Твердий розчин	Неперервна зміна властивостей	Різноманітний
Шарова		Обмін іонами	$\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
		Провідник протонів	$\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
		Адсорбент	$\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	Волокноподібний	Замінник азбесту	$[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n$
Ланцюжкова	Орієнтована	Стійкий матеріал	$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$
Ізоморфна	Типу $\alpha\text{-SiO}_2$	П'єзоелектричний матеріал	$\alpha\text{-AlPO}_4$
Структура полігідрата	Тверда вода при звичайній температурі		$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$

Таблиця 2. Використання фізичних властивостей
фосфатних матеріалів

Властивість	Характеристика	Область застосування	Склад
Твердість, пружність	Підходяща твердість	Для зубної пасти, штучної кістки	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	Стійкість на згинання		$\text{CaO-P}_2\text{O}_5$
	Високотемпературна стабільність		
Теплова стабільність	Стабільність при високій температурі	Фосфатний зв'язок	Крім лужних металів
	Стабільність при високій температурі	Люмінофор	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{X})_2$
	Стабільність при високій температурі	Сенсор вологості	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
	Висока точка плавлення	Тугоплавкий матеріал	RPO_4 (R–р.з.е.)
	Низьке теплове розширення	Тепловий антишок	$(\text{ZrO})_2\text{P}_2\text{O}_7$
Оптичні, електронні, електричні, магнітні	Прозозість	Щільний спечаний матеріал	Апатит
	Центр забарвлення		$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
	Зручна довжина хвилі	Люмінофор	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{X})_2$ (X-Sb, Mn)
	Nd-лазер	Лазерний кристал	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$
	Твердотільний лазер	Для оптичних комунікацій	$\text{NdP}_5\text{O}_{14}$
	Діелектрична стала	Діелектрики	Апатит
	Пієзоелектричний ефект	Пієзоелектричний матеріал	$\alpha\text{-AlPO}_4$
	Електричний опір (залежний від вологості)	Сенсор вологості	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
	Магнітна сприйнятність		CrPO_4

Таблиця 3. Використання порошкових і поверхневих властивостей фосфатних матеріалів.

Властивість	Область застосування	Склад
Колоїд	Порошок	Аморфний фосфат кальцію
Ріст площі поверхні при нагріванні	Порошок	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Поглинання парів води	Сенсор вологості	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Кислотні властивості в твердому стані	Каталізатор	CaPO_4 , SiO_2 - P_2O_5
Адсорбція рідкої фази	Колоночна хроматографія для розділення	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ -гель (сферичний)
Іонний обмін	Іонообмінник	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
Забарвлений порошок	Пігмент	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$
Пористе тіло	Штучний біоматеріал	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
Поглинання фторид-іонів	Очистка стічних вод	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
Поглинання металічного іону (Cd^{2+} , Cu^{2+})	Очистка стічних вод	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
Реакція затвердіння	Зубний цемент	ZnPO_4

Таблиця 4. Використання хімічної стабільності або довговічності фосфатних матеріалів.

Розчинність	Область застосування	Склад
Розчинність в воді	Маскуючий агент	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$
Розчинність в слабкій кислоті	Фосфатне добриво, розчинне в лимонній кислоті	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
Нейтральний і лужний розчини	Неконгруентна розчинність	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
Слабка розчинність в воді	Очистка стічних вод	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$
Слабка розчинність в воді	Антикорозійний пігмент	$\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Слабка розчинність в водних розчинах солей	Адсорбент хроматографії	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

Таблиця 5. Використання реакцій між фосфатами і іншими матеріалами.

Операція	Область застосування	Склад
Реакція твердіння при звичайній температурі	Зубний цемент з фосфатним зв'язком	$\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ $\text{MgO} + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
Біомедична сумісність	Штучні кістки та зуби	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
Обробка металічної поверхні	Поверхнева фосфатна плівка, антикорозійний пігмент	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Високотемпературна реакція з іншим твердим матеріалом	Фосфатний зв'язок, збільшення каталітичних властивостей	Al-O-P-R R-PO ₄

Наведемо деякі аспекти застосування основних типів ланцюжкових фосфатів:

Пірофосфати

Тетранатрійпірофосфат ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) використовувався як основний компонент мила до появи триполіфосфату натрію і синтетичних миючих засобів. В наш час реактив використовується в ролі основного компонента в деяких засобах для чищення. Оскільки $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ володіє ізолюючою здатністю до катіонів важких металів, які каталізують розклад пероксидів, то він діє як стабілізатор для пероксиду водню при відбілюванні тканин.

Динатрійдигідропірофосфат $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ використовують в якості кислоти при відпалюванні. Сполука $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ досить дорогий і менш ефективний компонент мила, чим триполіфосфати або більш довші поліфосфати, використовується завдяки високому опору до гідролітичного розкладу.

Іон пірофосфату разом з катіоном Mg^{2+} важливий як інгібітор для росту кристалів гідроксоapatиту і октакальційфосфату. Пірофосфатні сполуки додають до зубної пасти для запобігання затвердіння шляхом перетворення фосфату кальцію в гідроксоapatит або октакальційфосфат.

Триполіфосфати

Велика кількість триполіфосфату натрію використовують в якості основного компонента миючих засобів. Однак, внаслідок еутрофікації, викликаній стічними водами, які містять фосфорні сполуки, промислове застосування триполіфосфатної основи обмежено декількома країнами. Триполіфосфат натрію використовують для суспенізації та пептизації м'яких частинок порошку.

Пентафосфати

Монокристали $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ і $\text{Nd}_x\text{La}_{1-x}\text{P}_5\text{O}_{14}$ використовують як лазерний матеріал. Фосфат неодиму використовували для генерації частоти $\alpha=1,05$ мкм і накачки другою гармонікою неодимового лазера ($\lambda=0,5$ мкм, частота 12,5 Гц).

Фосфати з довгими ланцюжками

Фосфати використовуються в вогнетривких матеріалах вже багато років. Хімічний зв'язок в сполуках такого класу стійкий у всьому температурному інтервалі 400-1100⁰ С, тоді як інші зв'язки руйнуються. Фосфат амонію, метафосфати лужних металів використовують в якості зв'язуючих матеріалів. Серед багатьох сполук склоподібні конденсовані фосфати з середньою довжиною ланцюжка (більше 20) найбільш ефективні для зв'язування основних матеріалів, наприклад, відливка магnezитових вогнетривких матеріалів.

Склоподібні конденсовані фосфати важливі також в якості реагентів для очистки води. Деякі фосфати використовують для виділення іонів двовалентних металів з твердої води. Іноді в харчові продукти додають конденсовані фосфати, дякуючи їх ізолюючим та пептизуючим властивостям. В наш час комерційне застосування циклічних фосфатів менше, чим використання ланцюжкових фосфатів. Триметафосфат натрію використовують для фосфорилування крохмалу і утворення триполіфосфатів в миючих засобах.

Узагальнюючи наведені дані по синтезу та дослідженню подвійних фосфатів лужних та перехідних і полівалентних металів, слід зазначити наступне. Детально вивчені можливості використання різних методів синтезу подвійних фосфатів багатьох типів: $\text{M}^I\text{M}^{II}\text{PO}_4$,

$M^I M^{II} (PO_3)_3$, $M_2^I M^{II} P_2 O_7$, $M_2^I M^{II} (PO_3)_4$, $M_3^I M_2^{III} (PO_4)_3$, $M^I M^{III} P_2 O_7$ та деяких інших фосфатних сполук.

Вивчена взаємодія оксидів MO_2 ($M - U, Hf, Ti, Zr, Ge, Sn$) 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 $M_2O-P_2O_5$ ($M - Li, Na, K$) 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.

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 та ванадію привертає увагу використання нітратів лужних металів в ролі окисника у процесах взаємодії в твердій фазі та розплавах фосфатів лужних металів.

Список використаної літератури