

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.07.079>

УДК 546.185

Н.Ю. Струтинська,

М.С. Слободяник, К.С. Романовська

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

E-mail: Strutyńska_N@bigmir.net

Ізовалентне заміщення в аніонній підґратці фаз загального складу $\text{KSrBi}_2(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{VO}_4)_x$ ($x = 0\div 3,0$)

Представлено членом-кореспондентом НАН України М.С. Слободяником

Досліджено особливості впливу ізовалентного заміщення в аніонній підґратці матриці лангбейнітового типу $\text{KSrBi}_2(\text{PO}_4)_3$ на формування фосфато-ванадатів $\text{KSrBi}_2(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{VO}_4)_x$ ($x = 0\div 3,0$). Встановлено, що у випадку незначного ступеня заміщення фосфату ванадатом ($x = 0,1, 0,25$ та $0,5$), формуються монофазні фосфато-ванадати, що належать до кубічної сингонії, просторової групи $P2_13$ (лангбейнітовий структурний тип), а якщо $x = 0,75$ та $3,0$, утворюються суміші фаз. За даними термічного аналізу встановлено, що температури плавлення нових синтезованих фосфато-ванадатів $\text{KSrBi}_2(\text{PO}_4)_{2,75}(\text{VO}_4)_{0,25}$ і $\text{KSrBi}_2(\text{PO}_4)_{2,5}(\text{VO}_4)_{0,5}$ вищі за 1000°C . Показано, що збільшення кількості ванадату в структурі лангбейніту на 5 % призводить до звуження ширини забороненої зони: $E_g = 3,0$ eV для $\text{KSrBi}_2(\text{PO}_4)_{2,5}(\text{VO}_4)_{0,5}$ і $E_g = 2,8$ eV для $\text{KSrBi}_2(\text{PO}_4)_{2,75}(\text{VO}_4)_{0,25}$. Синтезовані зразки досліджено методами порошкової рентгенографії, термічного аналізу, ІЧ та електронної спектроскопії.

Ключові слова: лангбейніт, складнооксидний фосфат, порошкова рентгенографія, термічний аналіз.

Складнооксидні сполуки лангбейнітового структурного типу $\text{A}_x\text{B}_2(\text{XO}_4)_3$, де $x = 1\div 2$ (кубічна сингонія, просторова група $P2_13$) привертають значний інтерес завдяки своїм особливим магнітним властивостям [1–4], а також високій хімічній та радіаційній стійкості. Останній фактор важливий у зв'язку з пошуком стійких кристалічних матриць для розробки підходів щодо зв'язування радіоактивних ізотопів [5–7].

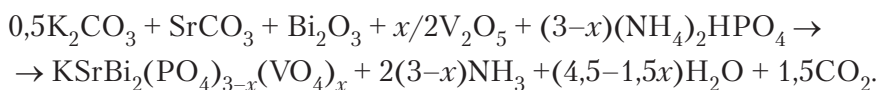
Дане сімейство представлено значним розмаїттям сполук, що містять різні типи XO_4 аніонів. У випадку сполук з двозарядними аніонами: SO_4^{2-} , SeO_4^{2-} , CrO_4^{2-} та MoO_4^{2-} , кристалічний каркас формують оксигенові поліедри двовалентних металів: В – Mn, Mg, Ni, Co [8]. В основі структури фосфатів, що на сьогодні найбільш досліджені, знаходяться оксигенові поліедри чотиривалентних металів (В – Ti^{IV} , Zr^{IV} , Hf^{IV}) або їх комбінації з дво- чи тривалентними металами (В = $\text{M}^{\text{IV}} + \text{M}^{\text{III}}$ чи $\text{M}^{\text{IV}} + \text{M}^{\text{II}}$) [9–12]. Заряд аніонної підґратки фосфат-

Цитування: Струтинська Н.Ю., Слободяник М.С., Романовська К.С. Ізовалентне заміщення в аніонній підґратці фаз загального складу $\text{KSrBi}_2(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{VO}_4)_x$ ($x = 0\div 3,0$). *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2020. № 7. С. 79–85. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.07.079>

них сполук нейтралізують катіони лужних металів значних розмірів — калію, рубідію чи цезію, що розташовані в порожнинах каркаса [9–12]. Відомі також змішаноаніонні представники лангбейнітового типу $K_2M^{III}_2(M^{VI}O_4)(PO_4)_2$ ($M^{III} = Fe, Sc$; $M^{VI} = Mo, W$) [4], для яких заміщення $1/3 PO_4^{3-}$ на MoO_4^{2-} -групи призводить до значної деформації аніонного тетраедра, однак із збереженням загального принципу побудови каркаса.

У роботі наведено результати дослідження особливостей формування фосфату $KSrBi_2(PO_4)_3$ і фосфато-ванадатів загального складу $KSrBi_2(PO_4)_{3-x}(VO_4)_x$ ($x = 0,1, 0,25, 0,5, 0,75$ та $3,0$) в умовах твердофазної взаємодії в температурному інтервалі $500–950$ °С. Синтезовані зразки досліджено методами порошкової рентгенографії, ІЧ спектроскопії, електронної спектроскопії дифузного відбиття, термогравіметрії та диференціально-термічного аналізу.

Експериментальна частина. Формування фосфату $KSrBi_2(PO_4)_3$ і фосфато-ванадатів загального складу $KSrBi_2(PO_4)_{3-x}(VO_4)_x$ ($x = 0,1; 0,25; 0,5; 0,75$ та $3,00$) досліджували в умовах твердофазної взаємодії з використанням вихідних реагентів: K_2CO_3 , $SrCO_3$, Bi_2O_3 , V_2O_5 та $(NH_4)_2HPO_4$ (кваліфікації “ ч.д.а. ”). Взаємодія в системах відбувалася відповідно до схеми



Методика експерименту полягала в ступінчастому нагріванні ретельно перетертих стехіометричних сумішей вихідних компонентів від температури 500 до 950 °С. Після кожної стадії термообробки проміжні продукти взаємодії перешихтовували та аналізували фізико-хімічними методами.

Фазовий склад синтезованих зразків досліджували методом рентгенографії порошку. Дифрактограми записано за допомогою дифрактометра Shimadzu XRD-6000 з графітовим монохроматором перед лічильником (метод 2θ безперервного сканування зі швидкістю $1^\circ/\text{хв}$) у діапазоні $2\theta = 5,0 \div 70,0^\circ$.

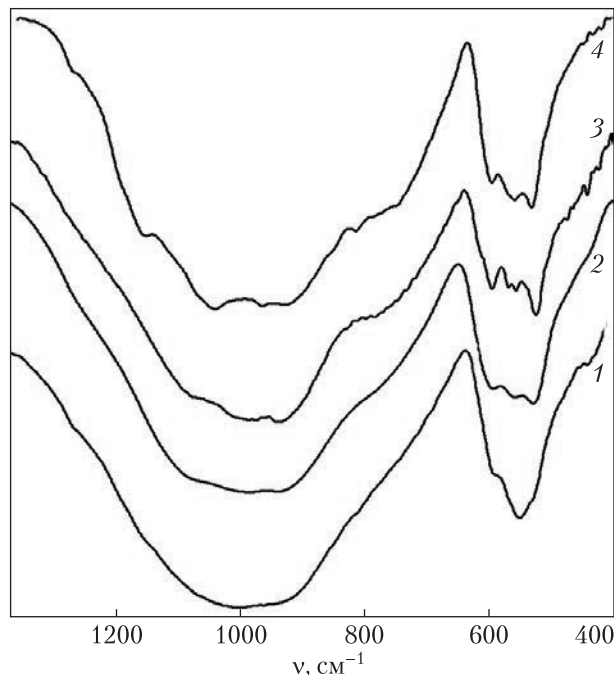
Присутність різних типів аніонів у складі кристалічних фаз встановлено за даними ІЧ-спектроскопії. Спектри записано за допомогою спектрометра Perkin Elmer “FTIR Spectrum VX-II” для зразків у таблетках з KBr у діапазоні $400–4000 \text{ см}^{-1}$.

Стійкість синтезованих нових фосфато-ванадатів під час їх нагрівання до 1000 °С досліджено методом термогравіметрії і диференціально-термічного аналізу з використанням синхронного ТГ/ДТА аналізатора Shimadzu DTG-60H. Як стандартний зразок використано Al_2O_3 .

Електронні спектри дифузного відбиття для нових синтезованих фосфато-ванадатів записано на UV-VIS спектрометрі “SPECORD-40M” у діапазоні частот $12000–40000 \text{ см}^{-1}$.

Результати дослідження та їх обговорення. Особливості формування складного фосфату $KSrBi_2(PO_4)_3$ досліджували в умовах твердофазної взаємодії. Встановлено, що початок утворення цільової фази відбувається вже при 750 °С у суміші з проміжними продуктами взаємодії — ортофосфати бісмуту та стронцію. Монофазний зразок одержаний після ізотермічного нагрівання шихти при температурі 950 °С впродовж 36 год. Рентгенограму було індексовано в кубічній сингонії, пр. гр. $P2_13$, а параметр комірки становив: $a = 9,913(9)$ Å. Синтезований фосфат є ізоструктурним до відомого ферумвмісного аналога $KSrFe_2(PO_4)_3$, що також належить до кубічної сингонії, пр. гр. $P2_13$ (лангбейнітовий структурний тип), з

Рис. 1. ІЧ спектри синтезованих зразків фосфату $\text{KSrBi}_2(\text{PO}_4)_3$ (крива 1) і фосфато-ванадатів: $\text{KSrBi}_2(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{VO}_4)_x$, $x = 0,1$ (крива 2), $x = 0,25$ (крива 3) та $x = 0,5$ (крива 4)



параметром комірки $a = 9,784(5)$ Å [13]. Кристалічний каркас $\text{KSrFe}_2(\text{PO}_4)_3$ побудований з FeO_6 -поліедрів і PO_4 -тетраедрів, а катіони калію та стронцію заселяють порожнинні позиції, нейтралізуючи заряд аніонної підґратки [13]. У випадку синтезованого $\text{KSrBi}_2(\text{PO}_4)_3$ каркас формують BiO_6 -поліедри та PO_4 -тетраедри.

З метою з'ясування можливості формування лангбейнітового типу структури на основі BiO_6 та змішаних $(\text{PO}_4/\text{VO}_4)$ -тетраедрів здійснено синтез твердих розчинів загального складу $\text{KSrBi}_2(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{VO}_4)_x$ ($x = 0,1, 0,25, 0,5, 0,75$ та $3,0$). За даними порошкової рентгенографії встановлено формування монофазних зразків лише у випадку фосфато-ванадатів зі значеннями $x = 0,1, 0,25$ та $0,5$, а для систем зі значеннями $x = 0,75$ та $3,0$ зафіксовано утворення сумішей фосфато-ванадатів бісмуту і стронцію-калію, а також формування аморфної компоненти. Розрахований параметр комірок для фаз $\text{KSrBi}_2(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{VO}_4)_x$, де $x = 0,1, 0,25, 0,5$, знаходиться в межах таких значень: $a = 9,93 \div 10,1$ Å. Загальною закономірністю для синтезованих фосфато-ванадатів є зростання параметра комірки у міру збільшення кількості ванадату в його складі. Це корелює із заміщенням фосфату більшою за розміром ванадатною групою. Заміщення 25 % фосфату на ванадат-аніон у випадку фази складу $\text{KSrBi}_2(\text{PO}_4)_{2,25}(\text{VO}_4)_{0,75}$, очевидно, призводить до значної деформації тетраедричних аніонів, що визначає деструкцію структури.

В ІЧ спектрі синтезованого $\text{KSrBi}_2(\text{PO}_4)_3$ (рис. 1, крива 1) широка смуга в частотній області $900\text{--}1150$ cm^{-1} є суперпозицією асиметричних і симетричних (ν_{as} та ν_{s}) коливань PO_4 -тетраедрів, а відповідні деформаційні коливання знаходяться в частотному діапазоні $400\text{--}650$ cm^{-1} . У випадку синтезованих фосфато-ванадатів $\text{KSrBi}_2(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{VO}_4)_x$ ($x = 0,1, 0,25$ та $0,5$) у спектрах додатково спостерігається широка смуга в частотній області $800\text{--}980$ cm^{-1} , що відповідає суперпозиції асиметричних і симетричних (ν_{as} та ν_{s}) коливань VO_4 -тетраедрів, та група мод в області $1120\text{--}900$ cm^{-1} , характеристичних для фосфатних тетраедрів (див. рис. 1). Слід відзначити, що у спектрі фази $\text{KSrBi}_2(\text{PO}_4)_{2,9}(\text{VO}_4)_{0,1}$ коливальні смуги VO_4 -тетраедрів проявляються у вигляді плеча, що обумовлено незначною кількістю ванадату в його складі (див. рис. 1, крива 2). Відмічено, що зі збільшенням кількості ванадату в системі зростає інтенсивність цієї смуги, при цьому інтенсивність мод коливань PO_4 -тетраедрів зменшується (див. рис. 1).

Особливості термічної поведінки нових синтезованих фосфато-ванадатів за умов нагрівання до 1000 °С досліджено для зразків $\text{KSrBi}_2(\text{PO}_4)_{2,75}(\text{VO}_4)_{0,25}$ і $\text{KSrBi}_2(\text{PO}_4)_{2,5}(\text{VO}_4)_{0,5}$

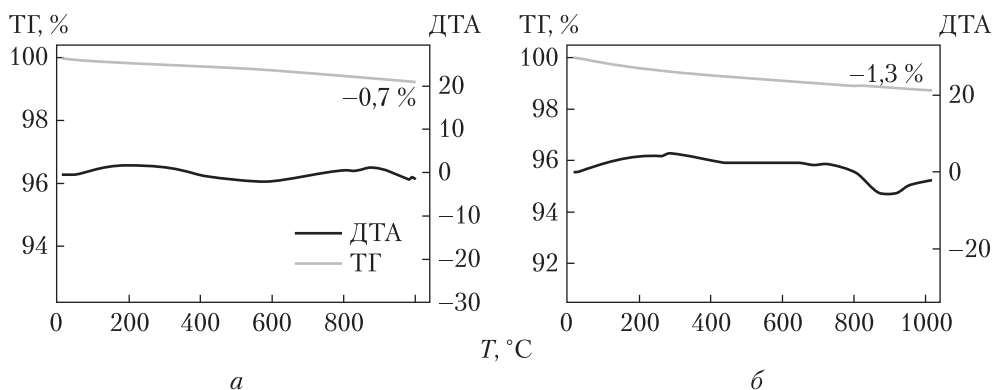


Рис. 2. Термограми синтезованих нових фосфато-ванадатів $\text{K SrBi}_2(\text{PO}_4)_{2.75}(\text{VO}_4)_{0.25}$ (а) і $\text{K SrBi}_2(\text{PO}_4)_{2.5}(\text{VO}_4)_{0.5}$ (б)

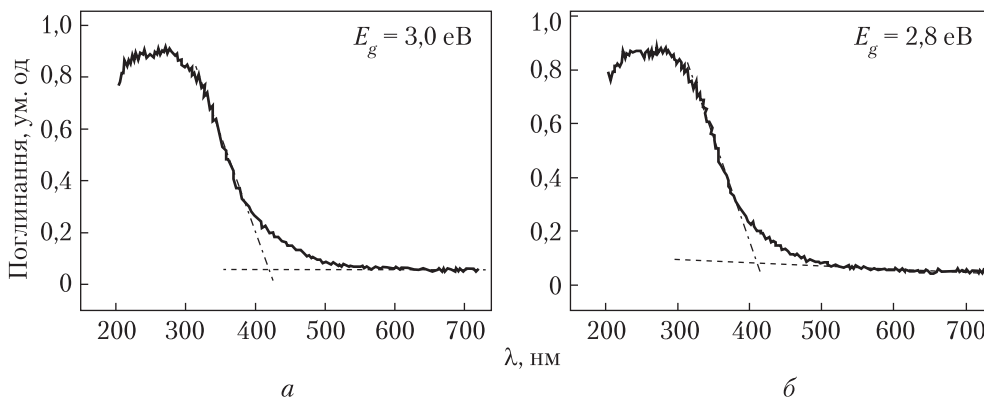


Рис. 3. Електронні спектри дифузного відбиття синтезованих фосфато-ванадатів $\text{K SrBi}_2(\text{PO}_4)_{2.9}(\text{VO}_4)_{0.1}$ (а) і $\text{K SrBi}_2(\text{PO}_4)_{2.75}(\text{VO}_4)_{0.25}$ (б)

(рис. 2). Встановлено, що їх температури плавлення вищі за 1000 °С, а втрата маси становить 0,7–1,3 % мас., що зумовлено видаленням сорбованої води (див. рис. 2). Експериментально визначено, що більше сорбованої води міститься у ванадатзбагаченому зразку $\text{K SrBi}_2(\text{PO}_4)_{2.5}(\text{VO}_4)_{0.5}$ (див. рис. 2).

З метою оцінки впливу аніонного модифікування лангбейнітового каркаса на оптичні властивості синтезованих фаз зі спектрів дифузного відбиття було розраховано значення ширини забороненої зони для синтезованих $\text{K SrBi}_2(\text{PO}_4)_{2.9}(\text{VO}_4)_{0.1}$ і $\text{K SrBi}_2(\text{PO}_4)_{2.75}(\text{VO}_4)_{0.25}$ (рис. 3). Методом екстраполяції лінійної частини смуги поглинання на вісь абсцис встановлено, що збільшення кількості ванадату в структурі лангбейніту на 5 % призводить до звуження ширини забороненої зони на 0,2 еВ: для $\text{K SrBi}_2(\text{PO}_4)_{2.9}(\text{VO}_4)_{0.1}$ $E_g = 3,0$ еВ, а для $\text{K SrBi}_2(\text{PO}_4)_{2.75}(\text{VO}_4)_{0.25}$ $E_g = 2,8$ еВ.

В подальшому оптимізовані умови формування лангбейнітових фаз фосфато-ванадатів на основі бісмуту можуть бути також використані для легування зазначених матриць іонами рідкісноземельних елементів для дослідження їх люмінесцентних властивостей та оцінки перспектив створення люмінофорів на їх основі.

Таким чином, дослідження формування складного фосфату $\text{KSrBi}_2(\text{PO}_4)_3$ в умовах твердофазної взаємодії і визначення особливостей ізвалентного заміщення в аніонній підґратці фосфату ванадатною групою виявило можливості формування лангбейнітового типу каркасу за участю бісмуту і фосфатних тетраедрів, а також за умови заміщення лише 15 % останніх ванадатними групами. У разі подальшого заміщення в аніонній підґратці близько 25 % PO_4 на VO_4 відбувається руйнування структури з формуванням сумішей фаз. Результати розрахунку ширини забороненої зони для синтезованих нових фосфато-ванадатів $\text{KSrBi}_2(\text{PO}_4)_{2,9}(\text{VO}_4)_{0,1}$ і $\text{KSrBi}_2(\text{PO}_4)_{2,75}(\text{VO}_4)_{0,25}$ вказують на можливість створення на їх основі фотокаталізаторів в області УФ/видимого випромінювання.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Battle P.D., Gibb T.C., Nixon S., Harrison W.T.A. The magnetic properties of the synthetic langbeinite $\text{KBaCr}_2(\text{PO}_4)_3$. *J. Solid State Chem.* 1988. **75**. P. 21–29. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(88\)90299-X](https://doi.org/10.1016/0022-4596(88)90299-X)
2. Ogorodnyk I.V., Zatorovsky I.V., Slobodyanik N.S., Baumer V.N., Shishkin O.V. Synthesis, structure and magnetic properties of new phosphates $\text{K}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{K}_2\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ with the langbeinite structure. *J. Solid State Chem.* 2006. **179**. P. 3461–3466. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.07.015>
3. Shpanchenko R.V., Lapshina O.A., Antipov E.V., Hadermann J., Kaul E.E., Geibel C. New lead vanadium phosphate with langbeinite-type structure: $\text{Pb}_{1.5}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. *Mater. Res. Bull.* 2005. **40**. P. 1569–1576. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.04.037>
4. Slobodyanik N.S., Terebilenko K.V., Ogorodnyk I.V., Zatorovsky I.V., Seredyuk M., Baumer V.N., Guütlich P. $\text{K}_2\text{M}^{\text{III}}_2(\text{M}^{\text{VI}}\text{O}_4)(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Fe, Sc; M}^{\text{VI}} = \text{Mo, W}$), novel members of the langbeinite-related family: synthesis, structure, and magnetic properties. *Inorg. Chem.* 2012. **51**. P. 1380–1385. <https://doi.org/10.1021/ic201575v>
5. Kumar S., Gopal B. New rare earth langbeinite phosphosilicates $\text{KBaREEZrP}_2\text{SiO}_{12}$ (REE: La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy) for lanthanide comprising nuclear waste storage. *J. Alloy Compd.* 2016. **657**. P. 422–429. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.10.088>
6. Kumar S.P., Gopal B. Synthesis and leachability study of a new cesium immobilized langbeinite phosphate: $\text{KCsFeZrP}_3\text{O}_{12}$. *J. Alloy Compd.* 2014. **615**. P. 419–423. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.06.192>
7. Orlova A.I., Koryttseva A.K., Loginova E.E. A family of phosphates of langbeinite structure. Crystal-chemical aspect of radioactive waste immobilization. *Radiochem.* 2011. **53**. P. 51–62. <https://doi.org/10.1134/S1066362211010073>
8. Speer D., Salje E. Phase transitions in langbeinites I: Crystal chemistry and structures of K-double sulfates of the langbeinite type $m\text{M}_2^{+}\text{K}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{M}^{+} = \text{Mg, Ni, Co, Zn, Ca}$. *Phys. Chem. Miner.* 1986. **13**. P. 17–24. <https://doi.org/10.1007/BF00307309>
9. Ogorodnyk I.V., Zatorovsky I.V., Baumer V.N., Slobodyanik N.S., Shishkin O.V. Synthesis and crystal structure of langbeinite related mixed-metal phosphates $\text{K}_{1.822}\text{Nd}_{0.822}\text{Zr}_{1.178}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{K}_2\text{LuZr}(\text{PO}_4)_3$. *Cryst. Res. Tech.* 2007. **42**. P. 1076–1081. <https://doi.org/10.1002/crat.200710961>
10. Ogorodnyk I.V., Zatorovsky I.V., Baumer V.N., Slobodyanik N.S., Shishkin O.V., Vorona I.P. Mn^{3+} stabilization in complex phosphate–fluoride fluxes and its incorporation into langbeinite framework. *J. Solid State Chem.* 2007. **180**. P. 2838–2844. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.07.022>
11. Strutynska N.Yu., Bondarenko M.A., Ogorodnyk I.V., Zatorovsky I.V., Slobodyanik N.S., Baumer V.N., Puzan A.N. Interaction in the molten system $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{NiO}$. Crystal structure of the langbeinite-related $\text{Rb}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$. *Cryst. Res. Tech.* 2015. **43**. P. 362–3116. <https://doi.org/10.1002/crat.201500050>
12. Ogorodnyk I.V., Baumer V.N., Zatorovsky I.V., Slobodyanik N.S., Shishkin O.V., Domasevitch K.V. Equilibrium langbeinite-related phosphates $\text{Cs}_{1+x}\text{Ln}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm-Lu}$) in the melted systems $\text{Cs}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{LnF}_3-\text{ZrF}_4$. *Acta Crystallogr.* 2007. **B63**. P. 819–827. <https://doi.org/10.1107/S0108768107049385>
13. Hidouri M., López M.L., Pico C., Wattiaux A., Ben Amara M. Synthesis and characterization of a new iron phosphate $\text{KSrFe}_2(\text{PO}_4)_3$ with a langbeinite type structure. *J. Mol. Struct.* 2012. **1030**. P. 145–148. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.04.002>

Надійшло до редакції 19.02.2020

REFERENCES

1. Battle, P. D., Gibb, T. C., Nixon, S. & Harrison W. T. A. (1988). The magnetic properties of the synthetic langbeinite $\text{KBaCr}_2(\text{PO}_4)_3$. *J. Solid State Chem.*, 75, pp. 21-29. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(88\)90299-X](https://doi.org/10.1016/0022-4596(88)90299-X)
2. Ogorodnyk, I. V., Zatovsky, I. V., Slobodyanik, N. S., Baumer, V. N. & Shishkin, O. V. (2006). Synthesis, structure and magnetic properties of new phosphates $\text{K}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{K}_2\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ with the langbeinite structure. *J. Solid State Chem.*, 179, pp. 3461-3466. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.07.015>
3. Shpanchenko, R. V., Lapshina, O. A., Antipov, E. V., Hadermann, J., Kaul, E. E. & Geibel, C. (2005). New lead vanadium phosphate with langbeinite-type structure: $\text{Pb}_{1.5}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. *Mater. Res. Bull.*, 40, pp. 1569-1576. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.04.037>
4. Slobodyanik, N. S., Terebilenko, K. V., Ogorodnyk, I. V., Zatovsky, I. V., Seredyuk, M., Baumer, V.N. & Güttlich, P. (2012). $\text{K}_2\text{M}^{\text{III}}_2(\text{M}^{\text{VI}}\text{O}_4)(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Fe, Sc}$; $\text{M}^{\text{VI}} = \text{Mo, W}$), Novel members of the langbeinite-related family: synthesis, structure, and magnetic properties. *Inorg. Chem.*, 51, pp. 1380-1385. <https://doi.org/10.1021/ic201575v>
5. Kumar, S. & Gopal, B. (2016). New rare earth langbeinite phosphosilicates $\text{KBaREEZrP}_2\text{SiO}_{12}$ (REE: La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy) for lanthanide comprising nuclear waste storage. *J. Alloy Compd.*, 657, pp. 422-429. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.10.088>
6. Kumar, S. P. & Gopal, B. (2014). Synthesis and leachability study of a new cesium immobilized langbeinite phosphate: $\text{KCsFeZrP}_3\text{O}_{12}$. *J. Alloy Compd.*, 615, pp. 419-423. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.06.192>
7. Orlova, A. I., Koryttseva, A. K. & Loginova, E. E. (2011). A family of phosphates of langbeinite structure. Crystal-chemical aspect of radioactive waste immobilization. *Radiochem.*, 53, pp. 51-62. <https://doi.org/10.1134/S1066362211010073>
8. Speer, D. & Salje, E. (1986). Phase transitions in langbeinites I: Crystal chemistry and structures of K-double sulfates of the langbeinite type $\text{mM}_2^{++}\text{K}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{M}^{++} = \text{Mg, Ni, Co, Zn, Ca}$. *Phys. Chem. Miner.*, 13, pp. 17-24. <https://doi.org/10.1007/BF00307309>
9. Ogorodnyk, I. V., Zatovsky, I. V., Baumer, V. N., Slobodyanik, N. S. & Shishkin, O. V. (2007). Synthesis and crystal structure of langbeinite related mixed-metal phosphates $\text{K}_{1.822}\text{Nd}_{0.822}\text{Zr}_{1.178}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{K}_2\text{LuZr}(\text{PO}_4)_3$. *Cryst. Res. Tech.*, 42, pp. 1076-1081. <https://doi.org/10.1002/crat.200710961>
10. Ogorodnyk, I. V., Zatovsky, I. V., Baumer, V. N., Slobodyanik, N. S., Shishkin, O. V. & Vorona, I. P. (2007). Mn^{3+} stabilization in complex phosphate-fluoride fluxes and its incorporation into langbeinite framework. *J. Solid State Chem.*, 180, pp. 2838-2844. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.07.022>
11. Strutynska, N. Yu., Bondarenko, M. A., Ogorodnyk, I. V., Zatovsky, I. V., Slobodyanik, N. S., Baumer, V. N. & Puzan, A. N. (2015). Interaction in the molten system $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{NiO}$. Crystal structure of the langbeinite-related $\text{Rb}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$. *Cryst. Res. Tech.*, 43, pp. 362-3116. <https://doi.org/10.1002/crat.201500050>
12. Ogorodnyk, I. V., Baumer, V. N., Zatovsky, I. V., Slobodyanik, N. S., Shishkin, O. V. & Domasevitch, K. V. (2007). Equilibrium langbeinite-related phosphates $\text{Cs}_{1+x}\text{Ln}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (Ln = Sm-Lu) in the melted systems $\text{Cs}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{LnF}_3-\text{ZrF}_4$. *Acta Crystallogr.*, B63, pp. 819-827. <https://doi.org/10.1107/S0108768107049385>
13. Hidouri, M., López, M. L., Pico, C., Wattiaux, A. & Ben Amara, M. (2012). Synthesis and characterization of a new iron phosphate $\text{KSRFe}_2(\text{PO}_4)_3$ with a langbeinite type structure. *J. Mol. Struct.*, 1030, pp. 145-148. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.04.002>

Received 19.02.2020

N.Yu. Strutynska,

M.S. Slobodyanik, K.S. Ramanovska

Taras Shevchenko National University of Kyiv

E-mail: Strutynska_N@bigmir.net

ISOVALENT SUBSTITUTION IN THE ANIONIC SUBLATTICE OF PHASES WITH GENERAL COMPOSITION $\text{KSrBi}_2(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{VO}_4)_x$ ($x = 0\div 3,0$)

The peculiarities of an influence of the isovalent substitution in the anionic sublattice of the langbeinite-related matrix $\text{KSrBi}_2(\text{PO}_4)_3$ on the formation of phosphate-vanadates $\text{KSrBi}_2(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{VO}_4)_x$ have been investigated for values $x = 0.1, 0.25, 0.5, 0.75$ and 3.0 using the solid state reaction method. It was found that the single phase langbeinite-related (cubic system, space group $P2_13$) phosphate-vanadates have been obtained at the no significant substitution of phosphate by a vanadate group with the values $x = 0.1, 0.25$ and 0.5 . Calculated lattice parameters for prepared $\text{KSrBi}_2(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{VO}_4)_x$ ($x = 0.1, 0.25$ and 0.5) are in the range $9.93\text{-}10.1$ Å. In the case of phases with values $x = 0.75$ and 3.0 , the mixtures of phases have been prepared. The presence of VO_4 - and PO_4 -tetrahedra in the composition of new phases $\text{KSrBi}_2(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{VO}_4)_x$ ($x = 0.1, 0.25$, and 0.5) was confirmed by the vibration modes in the their FTIR-spectra in the ranges $980\text{-}800$ and $900\text{-}1150$ cm^{-1} , respectively. Based on results of thermal analysis, the prepared new langbeinite-related phosphate-vanadate $\text{KSrBi}_2(\text{PO}_4)_{2.75}(\text{VO}_4)_{0.25}$ and $\text{KSrBi}_2(\text{PO}_4)_{2.5}(\text{VO}_4)_{0.5}$ melt at a temperature above 1000 °C and contain $0.7\text{-}1.3$ wt % of sorbed water. It was shown that an increasing amount of vanadate in the langbeinite-type structure led to a decrease in the band gap from 3.0 eV for $\text{KSrBi}_2(\text{PO}_4)_{2.9}(\text{VO}_4)_{0.1}$ to 2.8 eV for $\text{KSrBi}_2(\text{PO}_4)_{2.75}(\text{VO}_4)_{0.25}$. Obtained samples have been characterized using the powder X-Ray diffraction method, thermogravimetry, differential thermal analysis, and FTIR- and electronic spectroscopies.

Keywords: langbeinite, complex phosphate, powder X-ray diffraction, thermal analysis.