

2. Пирский Ю. К., Кублановский В. С., Шевченко Д. В., Козозей В. Н. Электровосстановление кислорода на катализаторах – продуктах пиролиза гетеробиметаллических комплексов цинка (II) // Журн. прикл. химии РАН. – 2006. – 79, № 12. – С. 1988–1992.
3. Рудченко А. В., Пирский Ю. К., Нестерова О. В., Козозей В. Н. Гетерополиядерные комплексы меди и цинка с этилендиамином как прекурсоры получения электрокатализаторов восстановления кислорода // Укр. хим. журн. – 2004. – № 9./10. – С. 61–63.
4. Безнищенко А. А., Маханькова В. Г., Давиденко Н. А. и др. Электрооптический эффект в композитах, содержащих гетерометаллические Cu(II)/Mn(II) комплексы // Журн. прикл. спектроскопии. – 2007. – 74, № 4. – С. 481–484.
5. Beznischenko A. O., Makhankova V. G., Kozozay V. N. et al. Novel heterobimetallic Cu/Mn coordination polymers prepared by “direct permanganate” synthesis // Inorg. Chem. Comm. – 2007. – 10. – P. 1325–1329.
6. Штейнберг Г. В., Кукушкина И. А., Багоцкий В. С., Тарасевич М. Р. Исследование кинетики восстановления кислорода на дисперсных углеродистых материалах // Электрохимия. – 1979. – 15, № 4. – С. 527–532.
7. Чизмаджев Ю. А., Маркин В. С., Тарасевич М. Р., Чирков Ю. Г. Макрокинетика процессов в пористых средах. – Москва: Наука, 1971. – 364 с.
8. Тарасевич М. Р. Электрохимия углеродных материалов. – Москва: Наука, 1984. – 253 с.

Институт общей и неорганической химии
им. В. И. Вернадского НАН Украины, Киев
Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко

Поступило в редакцию 29.11.2007

УДК 546.185

© 2008

Н. Ю. Струтинська, І. В. Затовський, член-кореспондент
НАН України **М. С. Слободяник**

Взаємодія оксидів дво- й тривалентних металів з розплавами Cs₂O–P₂O₅

The interaction of a number of oxides (fluorides) of bi- or trivalent metals with caesium phosphate's melts is investigated. The main trends in crystallization depending on the Cs/P ratio in a starting melt are discussed. The crystallization fields of CsM^{III}P₂O₇ (M^{III}–Cr, Fe, In, Lu, Tb), M^{III}PO₄ (M^{III}–Sm, La, Bi), Cs₂M^{II}P₆O₁₈ (M^{II}–Mg, Ni), Ni₂P₂O₇, Ni₃(PO₄)₂, and CsZnPO₄ are defined. The obtained compounds have been characterized by the powder X-ray diffraction and FTIR-spectroscopy.

Фосфати та функціональні матеріали на їх основі застосовуються в найрізноманітніших галузях. Зокрема, широкий спектр корисних властивостей мають подвійні фосфати лужних та полівалентних металів, які використовують при виготовленні люмінофорів [1], іонних провідників для автономних джерел струму [2], нелінійно-оптичних кристалів у лазерній техніці [3] тощо. Даний клас сполук характеризується значною різноманітністю структурних типів, що зумовлює подальші перспективи практичного використання фосфатних сполук.

Серед подвійних фосфатів лужних та полівалентних металів одними з найменш вивченими залишаються цезієвімісні фосфати. У роботі розглянуто взаємодію ряду оксидів та

фторидів дво- й тривалентних металів з цезієвмісними фосфатними розплавами та досліджено кристалізацію у псевдопотрійних системах $\text{Cs}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{M}_2^{\text{III}}\text{O}_3$ (M^{III} — Al, Ga, In, Fe, Cr, La, Bi), $\text{Cs}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{LnF}_3$ (Ln—Sm, Tb, Lu) та $\text{Cs}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ (M^{II} — Mg, Co, Ni, Cu, Zn).

Як вихідні реагенти використано оксиди відповідних металів кваліфікацій “ч. д. а.” та “о. с. ч.”. Метафосфат цезію (CsPO_3) отримували змішуванням у еквімолярних співвідношеннях розчинів $\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ та H_3PO_4 . Отриманий розчин частково випарювали та охолоджували до кристалізації CsH_2PO_4 (0 °C). Відфільтровані кристали CsH_2PO_4 нагрівали та в подальшому прожарювали в порцеляновій чашці при 600 °C протягом 3 год до утворення CsPO_3 , який після охолодження перетирали. Скло зі співвідношенням Cs/P 1,2 та Cs/P 1,4 готували шляхом повільного нагрівання у фарфоровій чашці з розрахованими кількостями $\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ та H_3PO_4 до 700 °C. Фториди рідкісноземельних елементів (РЗЕ) синтезували, згідно з методикою роботи [4].

Дослідження взаємодії оксидів (фторидів) дво- та тривалентних металів з розплавами $\text{Cs}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ проводили при дискретних значеннях співвідношення Cs/P = 0,5, 0,75, 1,0, 1,2 та 1,4. Співвідношення $\text{M}^{\text{III}}/\text{P}$ варіювали у межах від 0,11 до 0,37. Для отримання необхідних розплавів ретельно перетирали розраховані кількості CsPO_3 або скло зі співвідношенням Cs/P 1,2 або 1,4 з відповідними оксидами. Одержані шихти поміщали у платиновий тигель і нагрівали до 1000 °C. У випадку розплавів з співвідношенням Cs/P 0,5 та Cs/P 0,75 до вихідної шихти, яка складалася з метафосфату цезію і оксиду, додавали розраховану кількість ортофосфорної кислоти та, спочатку, повільно нагрівали до 200–500 °C (2 год) з подальшим підвищенням температури до 1000 °C. При цьому гомогенність у системах досягалася за 0,5–2 год, залежно від природи оксиду. Для систем, що містили фториди РЗЕ, останні вносили при перемішуванні у розплав із заданим співвідношенням Cs/P при 1000 °C. У подальшому розплави кристалізували до 700–600 °C зі швидкістю 25 °C/год. Після закінчення кристалізації розплав зливали та при наявності кристалічної фази останні відмивали від плаву гарячою водою.

Ідентифікацію отриманих сполук проводили за даними хімічного, рентгенофлуоресцентного, рентгенофазового аналізів, порошкової рентгенографії та ІЧ спектроскопії. Вміст цезію та дво- або тривалентного елементу встановлено з допомогою рентгенофлуоресцентного аналізу (спектрометр “Elvax Light”). Кількість фосфору знайдено з використанням гравіметрії у формі $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ відповідно до методики в статті [5]. Рентгенофазовий аналіз та рентгенографію порошку проведено на дифрактометрах ДРОН-3.0 та Siemens D500 ($\text{Cu}_{K\alpha}$ -фільтроване випромінювання з $\lambda = 0,154178$ нм) у кутовому інтервалі $2\theta = 10-90^\circ$. ІЧ-спектри записано на спектрометрах UR-20 та FTIR NICOLET Nexus 470 у частотному діапазоні від 400 до 4000 cm^{-1} для зразків, запресованих у таблетки з KBr. Параметри кристалічної ґратки подвійного фосфату $\text{Cs}_2\text{Mg}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$ знайдено на основі даних структурного аналізу монокристалу з використанням рентгенівського дифрактометра Oxford-Diffraction “XCalibur 3” з 2048×2048 К (4MPixel) CCD детектором (монохроматичне $\text{Mo}_{K\alpha}$ -випромінювання з $\lambda = 0,07107$ нм).

Як було встановлено, в умовах розчин-розплавної кристалізації характер фазоформування або склоутворення для досліджених систем залежить від співвідношення Cs/P та природи оксиду (фториду) металу. Так, для систем $\text{Cs}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{M}_2^{\text{III}}\text{O}_3$ та $\text{Cs}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{LnF}_3$ є характерним утворення сполук двох типів, що мають загальний склад $\text{CsM}^{\text{III}}\text{P}_2\text{O}_7$ та $\text{M}^{\text{III}}\text{PO}_4$. При цьому кристалізація подвійних дифосфатів спостерігається у випадку тривалентних металів, які мають іонні радіуси в межах значень R_i від 0,0615 до

0,0923 нм (Cr, Fe, In, Lu, Tb). Для лантаноїдів з $R_i > 0,0958$ нм (Sm, La) та бісмуту зафіксовано утворення ортофосфатів $M^{III}PO_4$. Межі кристалізації наведених сполук залежно від природи металу та значення Cs/P у вихідному розплаві наведено в табл. 1. За характером взаємодії та якісним складом продуктів значні відмінності виявлено для двох систем, які містили алюміній або галій. Для галієвмісної системи не спостерігається утворення кристалічних фаз у всьому дослідженому інтервалі співвідношень Cs/P. Склоутворення також є характерним у системі $Cs_2O-P_2O_5-Al_2O_3$ при вихідних співвідношеннях Cs/P = 1,0–1,4. Пониження цього співвідношення до інтервалу 0,5–0,75 супроводжується утворенням кристалічних фаз, що є сумішшю подвійних фосфатів цезію – алюмінію. За даними ІЧ спектроскопії, ці фосфати містять у своєму складі циклічні аніони різного ступеня конденсації.

Для систем, які містять оксиди двовалентних металів, області утворення скла найобширніші (див. табл. 1). Так, у системах $Cs_2O-P_2O_5-M^{II}O$ (M^{II} – Co, Cu) кристалічних фаз не було виявлено взагалі. У випадку магнієвмісної системи утворення подвійного циклофосфату $Cs_2Mg_2P_6O_{18}$ спостерігалось лише при співвідношенні Cs/P = 0,5. У розчинах-розплавах $Cs_2O-P_2O_5-ZnO$ також знайдено область кристалізації подвійного ортофосфату $CsZnPO_4$ при співвідношеннях Cs/P = 1,0–1,2. Для нікелевмісної системи встановлено умови фазоформування трьох типів сполук: $Cs_2Ni_2P_6O_{18}$, $Ni_2P_2O_7$ та $Ni_3(PO_4)_2$ (див. табл. 1).

Параметри кристалічних ґраток для ряду синтезованих сполук розраховано за даними порошкової рентгенографії (табл. 2). На основі рентгенографічних даних встановлено ізоструктурність сполук ряду $CsM^{III}P_2O_7$ (M^{III} – Cr, Fe, In, Lu, Tb). Останні кристалізуються у моноклінній сингонії просторової групи $P2_1/c$. Ортофосфати $M^{III}PO_4$ (M^{III} – Sm, La) належать до монацитового структурного типу, а параметри їх кристалічних ґраток практично збігаються з наведеними у літературі [6]. Для ортофосфату бісмуту, що отримано за наведених експериментальних умов, було встановлено належність до високотемператур-

Таблиця 1. Межі кристалізації фосфатів залежно від природи металу та вихідного співвідношення Cs/P у розчині-розплаві

Система	Вихідне співвідношення Cs/P у розчині-розплаві				
	0,50	0,75	1,00	1,20	1,40
$Cs_2O-P_2O_5-Al_2O_3$	Циклофосфати		Скло		
$Cs_2O-P_2O_5-Ga_2O_3$	Скло				
$Cs_2O-P_2O_5-Cr_2O_3$	$CsCrP_2O_7$		Скло		
$Cs_2O-P_2O_5-Fe_2O_3$	$CsFeP_2O_7$		Скло		
$Cs_2O-P_2O_5-In_2O_3$	$CsInP_2O_7$		Скло		
$Cs_2O-P_2O_5-LuF_3$	$CsLuP_2O_7$				
$Cs_2O-P_2O_5-TbF_3$	Скло	$CsTbP_2O_7$		Скло	
$Cs_2O-P_2O_5-SmF_3$	Скло	$SmPO_4$		Скло	
$Cs_2O-P_2O_5-La_2O_3$	$LaPO_4$				
$Cs_2O-P_2O_5-Bi_2O_3$	$BiPO_4$		Скло		
$Cs_2O-P_2O_5-MgO$	*	Скло			
$Cs_2O-P_2O_5-CoO$	Скло				
$Cs_2O-P_2O_5-NiO$	**	$Ni_2P_2O_7$		$Ni_3(PO_4)_2$	
$Cs_2O-P_2O_5-CuO$	Скло				
$Cs_2O-P_2O_5-ZnO$	Скло		$CsZnPO_4$		Скло

* – $Cs_2Mg_2P_6O_{18}$; ** – $Cs_2Ni_2P_6O_{18}$.

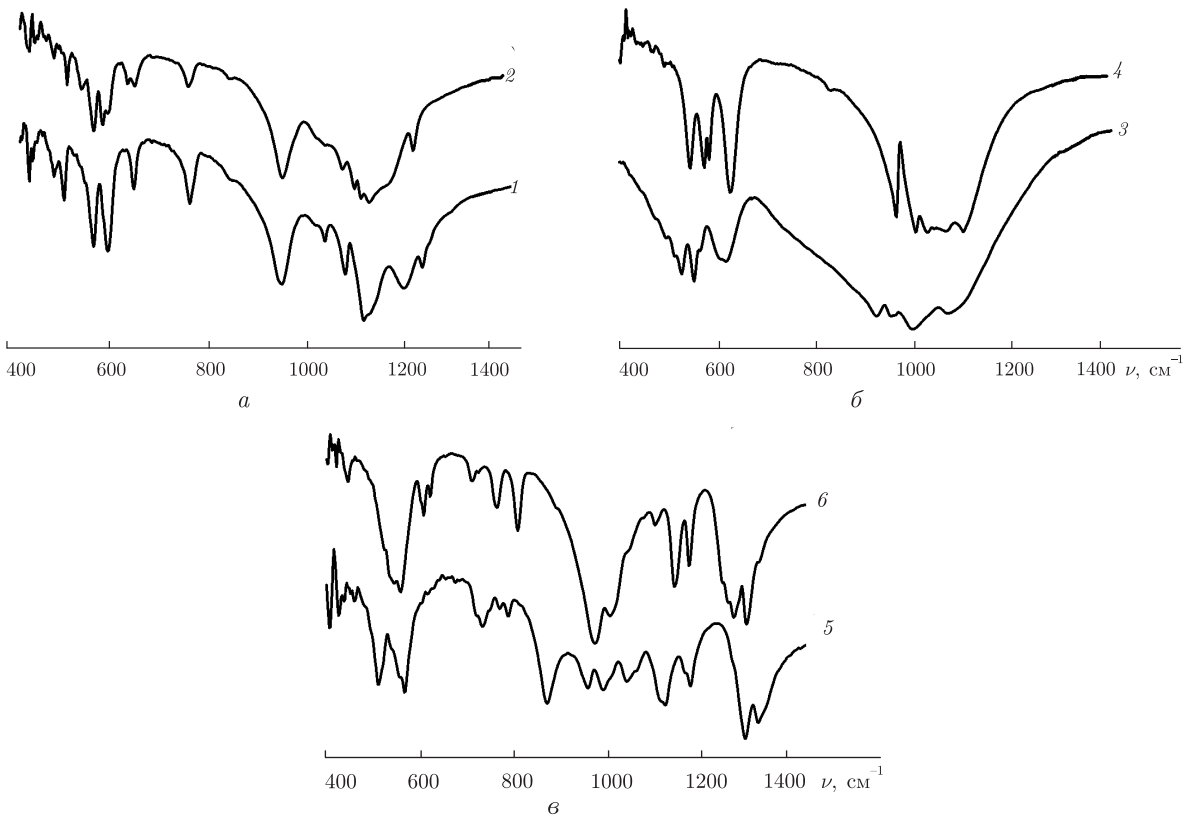


Рис. 1. ІЧ-спектри ряду отриманих фосфатів: 1 – CsInP_2O_7 ; 2 – CsTbP_2O_7 ; 3 – BiPO_4 ; 4 – SmPO_4 ; 5 – $\text{Cs}_2\text{Mg}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$; 6 – $\text{Cs}_2\text{Ni}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$

ної модифікації – HT-BiPO_4 [7]. На основі структурних даних монокристалу $\text{Cs}_2\text{Mg}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$ встановлено (див. табл. 2), що отриманий фосфат є новою поліморфною модифікацією відомого гексациклофосфату [8].

Наявність у синтезованих сполуках того чи іншого типу фосфатного аніона підтверджена даними ІЧ спектроскопії. ІЧ-спектри ряду отриманих сполук наведено на рис. 1. Так, у спектрах подвійних дифосфатів $\text{CsM}^{\text{III}}\text{P}_2\text{O}_7$ присутній набір смуг, які відповідають характеристичним коливанням місткового зв'язку P-O-P (ν_s та ν_{as} відповідно в областях 770–700 та 970–910 cm^{-1}) та групи PO_3 (ν_s та ν_{as} в області 1230–1040 cm^{-1}) в аніоні $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ (див. рис. 1, а). В ІЧ-спектрах ортофосфатів $\text{M}^{\text{III}}\text{PO}_4$ (M^{III} – Sm, La, Bi) (див. рис. 1, б) спостерігається група смуг поглинання в інтервалі частот від 1110 до 910 cm^{-1} , які відповідають

Таблиця 2. Параметри елементарних комірок для сполук, отриманих у цезієвмісних фосфатних розчинах-розплавах

Сполука	Просторова група	Параметри кристалічної ґратки, нм
CsFeP_2O_7	$\text{P}2_1/c$	$a = 0,7698(1), b = 0,9941(1), c = 0,8382(1), \beta = 104,6(1)^\circ$
CsLuP_2O_7	$\text{P}2_1/c$	$a = 0,788767(11), b = 1,070608(15), c = 0,869506(15), \beta = 104,39(1)^\circ$
LaPO_4	$\text{P}2_1/n$	$a = 0,6832(4), b = 0,7071(6), c = 0,6503(2), \beta = 103,2(1)^\circ$
HT-BiPO_4	$\text{P}2_1/m$	$a = 0,4871(1), b = 0,7072(5), c = 0,471(1), \beta = 96,2(1)^\circ$
$\text{Cs}_2\text{Mg}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$	R-3	$a = 3,42357(3), c = 4,19431(4)$

ν_s і ν_{as} тетраедричного аніона PO_4 , а смуги в області $650\text{--}480\text{ см}^{-1}$ належать до деформаційних коливань зв'язку P--O . Присутність циклічного фосфатного аніона в $\text{Cs}_2\text{M}_2^{\text{II}}\text{P}_6\text{O}_{18}$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Ni}$) відображається в ІЧ-спектрах наявністю двох смуг поглинання $810\text{--}680\text{ см}^{-1}$ (ν_s зв'язків P--O--P) та смуг в області $1300\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ (ν_{as} зв'язків O--P--O) (див. рис. 1, е). У системі $\text{Cs}_2\text{O--P}_2\text{O}_5\text{--Al}_2\text{O}_3$ також були отримані фосфати з циклічними типами аніонів (інтенсивні смуги в областях $1280\text{--}1150\text{ см}^{-1}$ та $820\text{--}700\text{ см}^{-1}$). Однак відсутність монофазних зразків не дозволяє провести їх однозначне віднесення.

Таким чином, при дослідженні взаємодії ряду оксидів (фторидів) дво- і тривалентних металів з цезієвмісними фосфатними розплавами були з'ясовані основні закономірності утворення кристалічних фаз залежно від вихідного співвідношення Cs/P у розчині-розплаві. Встановлено області та умови кристалізації фосфатів таких складів: $\text{CsM}^{\text{III}}\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{M}^{\text{III}} - \text{Cr, Fe, In, Lu, Tb}$), $\text{M}^{\text{III}}\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{III}} - \text{Sm, La, Bi}$), $\text{Cs}_2\text{M}_2^{\text{II}}\text{P}_6\text{O}_{18}$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Ni}$), $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ та CsZnPO_4 . Синтезовані сполуки схарактеризовано методами порошкової рентгенографії та ІЧ спектроскопії.

1. *Jun Lin Yuan, Xiao Jun Wang, Ding Bang Xiong et al.* VUV spectroscopic properties of Ce^{3+} and Pr^{3+} -doped AREP_2O_7 -type alkali rare earth diphosphates ($\text{A}=\text{Na, K, Rb, Cs}$; $\text{RE}=\text{Y, Lu}$) // *J. Lumin.* – 2007. – **126**. – P. 130–134.
2. *Каназава Т.* Неорганические фосфатные материалы. – Киев: Наук. думка, 1998. – 297 с.
3. *Wang J., Wei J., Liu Y. et al.* A survey of research on KTP and its analogue crystals // *Progr. Crystal Growth and Character. Mater.* – 2000. – **40**. – P. 3–15.
4. *Руководство по препаративной неорганической химии* / Под ред. Г. Брауера. – Москва: Изд-во иностр. лит., 1956. – 895 с.
5. *Гиллебрант В. Ф.* Практическое руководство по неорганическому анализу: Пер. с англ. – Москва: Химия, 1966. – 1111 с.
6. *Yunxiang Ni, John M. Hughes.* Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures // *Amer. Mineral.* – 1995. – **80**. – P. 21–26.
7. *Masse R., Durif A.* Etude structurale de la forme haute temperature du monophosphate de bismuth BiPO_4 // *Comptes Rend. Hebdomad. Seanc. de l'Acad. Siences.* – 1985. – **300**. – P. 849–851.
8. *Чудинова Н. Н., Мурашова Е. В., Илюхин А. Б.* Двойные циклогексафосфаты цезия и двухвалентных металлов // *Неорган. материалы.* – 2003. – **39**, № 12. – С. 1499–1503.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 14.11.2007