

твердых растворов. Впервые наличие размытых пиков на зависимости  $\epsilon(T)$  было обнаружено авторами [1] и связывалось с наличием переходов типа "смятия". Присутствие этих переходов позволяет синтезировать материалы в системе  $\text{BaO}-\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$  с управляемой величиной температурной стабильности электрофизических свойств.

Изучены условия образования барий-лантаноидных титанатов в системе  $\text{BaO}-\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ , где  $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$ . Подтверждено образование твердых растворов  $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ . Показано, что твердые растворы образуются также в системе  $\text{BaO}-\text{Ln}_2\text{O}_3-n\text{TiO}_2$  ( $n = 4 \div 5$ ), где  $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$ . Установлено, что возможность управления температурной стабильностью электрофизических свойств в титанатах бария самария связана с наличием переходов типа "смятия".

**РЕЗЮМЕ.** Досліджено умови утворення матеріалів систем  $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$  та  $\text{BaO} \cdot \text{Ln}_2\text{O}_3 - n\text{TiO}_2$ , де  $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$ ,  $n = 4-5$ . Проведено рентгеновські дифракційні дослідження та вивчено електрофізичні властивості матеріалів у діапазоні НВЧ. Показано, що для самарійвмісних зразків характерні температурні аномалії діелектричної проникності, за рахунок чого можна створювати нові НВЧ-матеріали з керованими діелектричними характеристиками.

**SUMMARY.** Formation conditions for the materials of the systems  $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$  and  $\text{BaO} \cdot \text{Ln}_2\text{O}_3 - n\text{TiO}_2$ , where  $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$ ,  $n = 4-5$  were investigated. X-ray diffraction analysis as well as MW measurements of electro-physical properties of the materials were carried out. It has been shown the possibility of controlling dielectric properties in samarium-containing samples due to the presence of temperature behavior anomalies of the dielectric constant.

Институт общей и неорганической химии им В.И.Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 29.12.98

УДК 546.16

І. В. Затовський, М. С. Слободяник, В. В. Лісняк, Д. А. Стратійчук, О. В. Зубко, Д. А. Стахов

## СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНІ, СТРУКТУРНІ ТА ТЕРМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОДВІЙНИХ ФОСФАТІВ $\text{M}^{\text{I}}\text{V}^{\text{III}}\text{P}_2\text{O}_7$

Розроблено методи синтезу подвійних дифосфатів складу  $\text{M}^{\text{I}}\text{V}^{\text{III}}\text{P}_2\text{O}_7$  ( $\text{M}^{\text{I}} - \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) з розплавів фосфатів лужних металів. Отримані сполуки ідентифіковано методами рентгенфлюоресцентного, ІЧ-спектрального аналізу. Розраховано параметри кристалічних ґраток одержаних сполук. Вивчено термічні характеристики та методом спектроскопії дифузного відбиття встановлено локальне оточення ванадію (III) у синтезованих фосфатах. Розглянуто процеси окиснення у розплавах та стабілізації ванадію (III) у кристалічних сполуках.

Подвійні дифосфати складу  $\text{M}^{\text{I}}\text{V}^{\text{III}}\text{P}_2\text{O}_7$  ( $\text{M}^{\text{I}} -$  лужний метал) вперше отримано шляхом термічного розкладу подвійних трифосфатів  $\text{M}_2\text{VP}_3\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , де  $\text{M} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$  [1]. Пізніше ряд подвійних дифосфатів ванадію (III) вдалося

1. *Мудролюбова Л. П., Ротенберг Б. А., Карпенко Н. Ф. и др. // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. -1981. -17, № 4. -С. 683—686.*
2. *Бутко В. И., Белоус А. Г., Ненашева Е. А. // Физика тв. тела. -1984. -26, № 10. -С. 2951—2956.*
3. *Kolar D., Gabersek S., Volvasek B. et al. // J. Solid State Chem. -1981. -38. -P. 158—164.*
4. *Разгон Е. С., Генс А. М., Варфоломеев М. Б. и др. // Журн. неорг. химии. -1980. -25, № 6. -С. 1701—1703.*
5. *Takahashi J., Ikegami T., Kageyama K. // J. Amer. Ceram. Soc. -1991. -74. -P. 1868—1879.*
6. *Ненашева Е. А., Сидорова Н. М., Карпенко Н. Ф. и др. // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. -1981. -17, № 4. -С. 683—686.*
7. *Матвеева Р. Г., Варфоломеев М. Б., Ильющенко Л. С. // Журн. неорган. химии. -1984. -29, № 1. -С. 31.*
8. *Варфоломеев М. Б., Миронова А. С. и др. // Там же. -1988. -33, № 4. -С. 1070.*
9. *Ohsato H., Nishigaki S., Okuda T. // J. Appl. Phys. -1992. -31. -P. 3136—3140.*
10. *Wakino K., Minai K., Tamura H. // J. Amer. Ceram. Soc. -1984. -67. -P. 278—282.*
11. *Valant M., Suvorov D., Kolar D. // J. Mater. Res. -1996. -11, № 4. -P. 928—931.*
12. *Nishigaki S., Kato H., Yano S., Kamimura R. // Amer. Ceram. Soc. Bull. -1987. -66, № 9. -P. 1405—1410.*
13. *Wu Jenn-Ming, Chang Ming-Chu, Yao Pei-Chih. // J. Amer. Ceram. Soc. -1990. -73, № 6. -P. 1599—1605.*
14. *Поляков С. М., Гиндин Е. И. и др. // Журн. неорган. химии. -1983. -28, № 11. -С. 2973—2974.*
15. *Сыч А. М., Билык Д. И., Клемус В. Г., Новик Т. В. // Там же. -1976. -21, № 12. -С. 3220—3223.*
16. *Ненашева Е. А., Ротенберг Б. А., Гиндин Е. И., Прохвятилов В. Г. // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. -1979. -15, № 10. -С. 1890—1903.*

синтезувати твердофазно: у випадку  $\text{NaVP}_2\text{O}_7$  в якості вихідних реагентів використано еквімолярну суміш  $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ , порошку металічного ванадію, діоксиду ванадію та  $\text{P}_2\text{O}_5$  з подальшим спіканням при  $900^\circ\text{C}$  [2]; для синтезу  $\text{CsVP}_2\text{O}_7$  використано

суміш  $\text{Cs}_2\text{V}_2\text{O}_9$ , металічного ванадію,  $\text{V}_2\text{O}_5$  та  $\text{P}_2\text{O}_5$  при температурі  $1150^\circ\text{C}$  [3]. Запропоновані методи синтезу та підхід до одержання фосфатів, які містять ванадій (III), мають цілий ряд недоліків. У першому випадку це використання анаеробних умов при термічному розкладі та труднощі, що пов'язані з синтезом вихідних сполук. У другому випадку — значній температурі та тривалій час синтезу, необхідний для гомогенізації сумішей.

В той же час, одним з ефективних методів отримання подвійних фосфатів одно- та полівалентних металів є синтез із розплавів фосфатів лужних металів, які містять оксиди полівалентних металів (метод кристалізації з розчинів-розплавів). Раніше [4, 5] було встановлено, що процеси фазоутворення у таких системах залежать в першу чергу від вихідних мольних співвідношень компонентів (здебільшого від  $\text{M}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ ) та природи полівалентного металу. Однак значний вплив на кристалізацію можуть мати також температура, час та умови проведення синтезу. Однією з суттєвих переваг синтезу в розчинах-розплавах у порівнянні з твердофазним синтезом та методом термічного розкладу є те, що він дає можливість вирощувати монокристали, придатні для застосування в оптиці, електроніці та інших галузях техніки.

Кристалізацію у розплавах систем  $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) раніше не проводилося. Попередній аналіз систем  $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{M}_2\text{O}_3$  ( $\text{M}$  — лужний метал) дозволив встановити, що у розплавах метафосфатів лужних металів, які містять оксиди тривалентних елементів — хром (III) та залізо (III) (системи  $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Cr}_2\text{O}_3$  і  $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) існують широкі концентраційні області кристалізації подвійних  $\text{M}^1\text{CrP}_2\text{O}_7$  та  $\text{M}^1\text{FeP}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) [5, 6]. Тому в розплавах систем  $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_3$  ( $\text{M}$  — лужний метал) для певних мольних співвідношень компонентів слід очікувати утворення подвійних дифосфатів ванадію (III) та лужного металу.

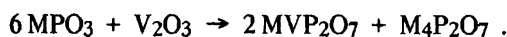
В якості вихідних сполук використано метафосфати лужних металів —  $\text{NaPO}_3$  та  $\text{KPO}_3$ . Розплави з певними мольними співвідношеннями  $\text{M}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  отримували сплавленням відповідних метафосфатів з розрахованими кількостями  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . Метафосфати рубідію та цезію одержували шляхом нагрівання  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  або  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  до температури  $800^\circ\text{C}$ . Оксид ванадію (III) отримували відновленням  $\text{V}_2\text{O}_5$  воднем [7].

Синтез проводили з використанням фарфорових тиглів у відкритій системі. У розплав фосфатів лужного металу при температурі  $900^\circ\text{C}$  та перемішуванні вносили розраховані кількості  $\text{V}_2\text{O}_3$ . Процеси фазоутворення досліджували у температурному інтервалі  $1050-750^\circ\text{C}$ . Після завершення процесу кристалізації рідку фазу зливали з утворених кристалічних осадів, а останні послідовно промивали від залишків розплаву підігрітим  $\sim 0.05 \text{ M}$  розчином щавелевої кислоти та ізпро-

піловим спиртом з подальшим висушуванням на повітрі.

Отримані подвійні фосфати ідентифікували з допомогою рентгенфлюоресцентного методу аналізу (прилад "Philips-PW-1400"), ІЧ-спектроскопії та рентгенофазового аналізу (РФА). Рентгенограми отримано на дифрактометрі "Дрон-3" з використанням  $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання. ІЧ-спектри записували у таблетках  $\text{KBr}$  на приладі "UR-20" у діапазоні  $1800-400 \text{ см}^{-1}$ . Диференціально-термічний аналіз проводили в температурному інтервалі  $20-100^\circ\text{C}$  (дериватограф "Q-1500 квазі"), дослідження проводили в квазістаціонарному режимі, швидкість нагрівання становила  $5$  та  $10^\circ/\text{хв}$ . Спектри дифузного відбиття отримано на приладі UV-VIS "Specord M-40". Магнітну сприйнятливості при температурі  $22^\circ\text{C}$  виміряно з допомогою магнітометра, що працює за принципом Фарадея-Сексмита [8].

Як було встановлено, в системах  $\text{MPO}_3-\text{V}_2\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) при концентраціях оксиду ванадію (III)  $5-20\%$  (мас.) у розплавах в температурному інтервалі  $1050-750^\circ\text{C}$  протікають процеси фазоутворення подвійних фосфатів ванадію (III) загального складу  $\text{M}^1\text{VP}_2\text{O}_7$  ( $\text{M}^1$  — лужний метал). Взаємодія в системі відповідає наступній схемі:



При концентраціях  $\text{V}_2\text{O}_3$  нижче  $6\%$  (мас.) у випадку систем  $\text{RbPO}_3-\text{V}_2\text{O}_3$  та  $\text{CsPO}_3-\text{V}_2\text{O}_3$  процес фазоутворення не спостерігається. У відповідних натрієвих та калієвих системах має місце утворення скла при концентраціях оксиду ванадію (III) менших за  $3\%$  (мас.).

У системі  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_3$  з концентрацією  $\text{V}_2\text{O}_3$  від  $4$  до  $20\%$  (мас.) та співвідношень  $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  від  $0.55$  до  $1.25$  відмічено кристалізацію  $\text{NaVP}_2\text{O}_7$ .

При співвідношенні компонентів розплаву  $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  в інтервалі  $0.5-1$  не відбувається окиснення  $\text{V}^{3+}$  в результаті стабілізації його кристалічною матрицею  $\text{NaVP}_2\text{O}_7$  (вихід подвійного дифосфату залежить від кінцевої температури розплаву і не залежить від тривалості синтезу).

Подвійний дифосфат  $\text{KVP}_2\text{O}_7$  утворюється в діапазоні співвідношень  $\text{K}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  від  $0.6$  до  $1.2$  при вихідних концентраціях  $\text{V}_2\text{O}_3$   $5-15\%$  (мас.). При співвідношенні  $\text{K}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5 = 0.6-1.0$  кристалізація  $\text{KVP}_2\text{O}_7$  протікає в умовах, аналогічних для  $\text{NaVP}_2\text{O}_7$ . Процес часткового окиснення ванадію  $\text{V}^{\text{III}} \rightarrow \text{V}^{\text{IV}}$  відмічається при співвідношенні  $\text{K}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  від  $1$  до  $1.2$  при температурах  $\geq 1050^\circ\text{C}$  та збільшенні часу синтезу до  $3-5$  год.

Вміст ванадію та фосфору в отриманих подвійних дифосфатах встановлено з допомогою рентгенфлюоресцентного методу аналізу. Результати наведено в табл. 1.

В ІЧ-спектрах синтезованих подвійних дифосфатів присутні поглинання, характерні для  $\text{P}_2\text{O}_7-$

Таблиця 1

Склад синтезованих дифосфатів  $M^{IV}P_2O_7$  ( $M^I$  — Na, K, Rb, Cs), % (мас.)

Сполука	Ванадій		Фосфор	
	Знайдено	Розраховано	Знайдено	Розраховано
NaVP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	19.8	20.55	25.8	24.99
KVP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	19.0	19.30	24.9	23.46
RbVP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	15.9	16.41	20.2	19.96
CsVP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	14.6	14.24	17.8	17.31

Таблиця 2

Смуги поглинання в ІЧ-спектрах подвійних дифосфатів складу  $M^{IV}P_2O_7$  ( $M^I$  — Na, K, Rb, Cs)

Сполука	Смуги поглинання, см <sup>-1</sup>
NaVP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	450, 490, 530, 563, 573, 607, 638, 745, 935, 1000, 1035, 1050, 1115, 1160, 1225, 1255
KVP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	433, 470, 497, 560, 600, 648, 762, 770 пл, 931, 1022, 1057, 1100, 1130 пл, 1180 пл, 1240
RbVP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	435, 496, 532, 565, 592, 642, 760, 774, 934, 977, 1014, 1060, 1105, 1175, 1240
CsVP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	430, 490, 555, 590, 635, 750, 1030 пл, 1055, 1100, 1240

Таблиця 3

Рентгенографічні дані для подвійних дифосфатів  $M^{IV}P_2O_7$ 

NaVP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		KVP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		RbVP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		CsVP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	
d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
6.19	80	5.74	40	4.17	15	7.44	6
4.40	40	5.23	8	3.94	29	6.26	5
4.37	20	3.91	25	3.85	20	5.96	5
3.73	40	3.64	4	3.65	32	5.34	6
3.10	100	3.52	7	3.59	20	4.96	6
2.83	15	3.43	10	3.41	35	4.38	3
2.79	70	3.39	25	3.10	40	4.13	2
2.51	25	3.08	15	3.06	45	4.00	8
2.06	5	3.01	35	3.02	60	3.91	5
1.87	15	2.93	100	2.98	100	3.71	62
1.81	5	2.67	10	2.95	90	3.48	26
1.73	15	2.62	6	2.86	10	3.11	32
		2.50	3	2.64	12	3.02	100
		2.38	10	2.42	15	2.66	12
		2.26	15	2.35	10	2.55	5
		2.12	5	2.31	8	2.43	2
		2.10	3	2.22	7	2.41	15
		2.04	8	2.17	5	2.31	5
		1.96	2	2.13	4	2.28	1
		1.91	3			2.26	4

аїона в кристалічних матрицях загального складу  $M^I M^{III} P_2 O_7$  ( $M^I$  — лужний метал;  $M^{III}$  — Fe та Cr). ІЧ-спектри отриманих сполук (табл. 2) співпадають з ІЧ-спектрами подвійних дифосфатів складу  $MVP_2O_7$  [1, 9].

Рентгенографічні дані одержаних подвійних дифосфатів наведено в табл. 3. Встановлено, що вони є ізоморфні відповідним дифосфатам заліза та хрому [10, 11]. Дифосфати  $MVP_2O_7$  ( $M$  — лужний метал) кристалізуються в моноклінній сингонії та належать до просторової групи  $P2_1/c$ . Для синтезованих сполук розраховано параметри елементарних комірок:

NaVP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> — пр. гр.  $P2_1/c$ ,  $Z=4$ ,  $a=7.26$ ,  $b=7.778$ ,  $c=9.513$  Å,  $\beta=111.96^\circ$ ,  $V=498.21$  Å<sup>3</sup>;

KVP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> — пр. гр.  $P2_1/c$ ,  $Z=4$ ,  $a=7.40$ ,  $b=9.54$ ,  $c=9.55$  Å,  $\beta=111.66^\circ$ ,  $V=626.59$  Å<sup>3</sup>;

RbVP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> — пр. гр.  $P2_1/c$ ,  $Z=4$ ,  $a=7.714$ ,  $b=9.637$ ,  $c=9.605$  Å,  $\beta=111.64^\circ$ ,  $V=663.71$  Å<sup>3</sup>;

CsVP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> — пр. гр.  $P2_1/c$ ,  $Z=4$ ,  $a=7.705$ ,  $b=9.836$ ,  $c=9.961$  Å,  $\beta=104.54^\circ$ ,  $V=730.73$  Å<sup>3</sup>.

Об'єм елементарної комірки для  $M^{IV}P_2O_7$  зростає при збільшенні іонного радіусу лужного металу (рис. 1).

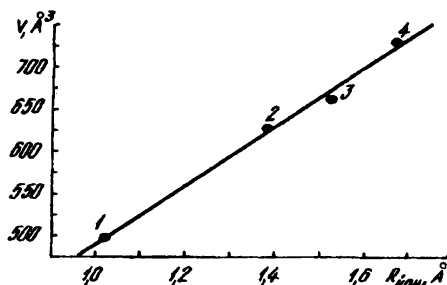


Рис. 1. Залежність об'єму елементарної комірки від іонного радіуса лужного металу для подвійних дифосфатів  $M^{IV}P_2O_7$ : 1 — NaVP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; 2 — KVP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; 3 — RbVP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; 4 — CsVP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

В спектрах дифузного відбиття отриманих подвійних дифосфатів в області 12000—3000 см<sup>-1</sup> відмічено дві лінії, які відповідають  $d-d$  переходу в октаедричних комплексах  $[VO_6]$ . Розрахована третя смуга  $d-d$  переходу (табл. 4) у більшості випадків маскується СПЗ, що ускладнює її ідентифікацію. Отримані спектри є типовими для багатьох сполук ванадію в слабкому полі лігандів, про що свідчить значення  $10Dq$ , яке значно менше за 20000 см<sup>-1</sup>.

Ступінь ковалентності утвореного зв'язку метал—ліганд досить незначний. Зміна ступеня ковалентності зв'язку V—O в отриманому ізоструктурному ряді сполук залежить від особливостей будови їх каркасу. На деформацію октаедричного оточення ванадію (III) впливає координаційний поліедр луж-

Таблиця 4

Спектри поглинання та спектроскопічні параметри для подвійних дифосфатів  $M^I V^{III} P_2 O_7$  ( $M^I$  — Na, K, Rb, Cs)

Сполука	${}^3T_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$	${}^3T_{1g}(P) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$	$\Delta(10Dq)$	B	$\beta$
	см <sup>-1</sup>					
NaVP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	14560	22400	31010	16450	648	0.7526
KVP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1400	22400	29750	15750	677	0.7858
RbVP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	13960	22320	29660	15700	673	0.782
CsVP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	13640	21680	28940	15300	647	0.751

Примітки.  $B_0 = 861 \text{ см}^{-1}$ ,  $E_k = 1400 \text{ см}^{-1}$ ; розрахунок проведено з урахуванням відштовхування енергетичних рівнів.

Таблиця 5

Результати диференціально-термічного аналізу подвійних дифосфатів складу  $M^I V^{III} P_2 O_7$  ( $M^I$  — Na, K, Rb, Cs)

Сполука	$T_{\text{окисн.}}$ , °C	Приріст маси, % (мас.)	Кисень, що приєднується, моль
NaVP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	690—920	2.5	0.38
KVP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	630—820	2.9	0.48
RbVP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	670—860	2.5	0.48
CsVP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	680—840	2.5	0.56

ного металу, який приводить до викривлень ланцюгів [VO<sub>6</sub>] у структурі відповідного подвійного дифосфату. Близькість іонного радіусу та утворення комплексу MO<sub>10</sub> у випадку калію та рубідію приводять до практично однакових спектроскопічних параметрів (табл. 4) на відміну від комплексу [NaO<sub>8</sub>] та поліедра цезію [2, 3]. Залежність параметра Рака від енергії розщеплення кристалічним полем зображено на рис. 2.

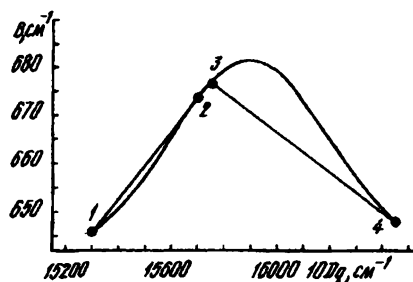


Рис. 2. Залежність параметра Рака від енергії розщеплення кристалічним полем у ряді подвійних дифосфатів  $M^I V^{III} P_2 O_7$ : 1 — NaVP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 2 — KVP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 3 — RbVP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 4 — CsVP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Значення магнітних моментів для NaVP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> та KVP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> при 22 °C становлять відповідно 2.66 та 2.47  $\mu_B$ .

За даними диференціально-термічного аналізу подвійні дифосфати  $M^I V^{III} P_2 O_7$  стійкі на повітрі до температур 630—690 °C. Процеси окиснення, що супроводжуються приростом маси, практично для всіх синтезованих сполук є характерними в температурному інтервалі 630—900 °C, причому окиснення супроводжується плавленням. При температурах, вищих за 900 °C, приріст маси зразків припиняється. Однак, як показав розрахунок термограм (табл. 5), окиснення ванадію (III) лише частково проходить до п'ятивалентного стану. В результаті термічного розкладу подвійних дифосфатів на повітрі утворюється чорно-синє скло, формальний ступінь окиснення ванадію в якому наближається до чотирьох.

Таким чином, було проведено дослідження процесів кристалізації подвійних дифосфатів ванадію (III) в розплавах фосфатів лужних металів та розроблено методи їх синтезу.

**РЕЗЮМЕ.** Розроблено методи синтезу подвійних дифосфатів складу  $M^I V^{III} P_2 O_7$  ( $M^I$  — Li, Na, K, Rb, Cs) з розплавів фосфатів щелочних металів. Отримані сполуки ідентифіковані методами рентгенфлуоресцентного, ІК-спектрального та рентгенофазового аналізу. Розраховано параметри кристалічних решіток отриманих сполук. Вивчено термічні характеристики, а також методом спектроскопії дифузійного відбиття встановлено локальне оточення ванадію (III) в синтезованих фосфатах. Розглянуто процеси окиснення в розплавах та стабілізації ванадію (III) в кристалічних сполуках.

**SUMMARY.** Methods of synthesis of double diphosphate of composition  $M^I V^{III} P_2 O_7$  ( $M^I$  — Li, Na, K, Rb, Cs) have been investigated from the flux melts of phosphate of alkaline metals. The compound obtained were characterized by the methods of X-ray powder diffraction spectroscopy, IR-spectroscopy and X-ray fluorescence analysis. Parameters of cell dimension are calculated. Thermal characteristics have been studied. By the method of electron absorption spectroscopy the local surround of vanadium has been established in the obtained compounds. Processes of oxidation of the vanadium (III) in the melts and stabilization in the crystal compounds are considered.

1. Люцко В. А., Романій Т. В., Селевич А. Ф. // Журн. неорган. хімії. -1989. -34, № 8. -С. 2029—2035.
2. Wang Y. P., Lü K. H. // Acta crystallogr. C. -1989. -45, № 9. -S. 1417, 1418.
3. Wand Y. P., Lü K. H. // Ibid. -1989. -45, № 8. -S. 1210, 1211.
4. Слободяник М. С. Автореф. дисс. ... докт. хім. наук -Київ, 1988.
5. Бялковський Г. Д. Автореф. дисс. ... канд. хім. наук -Київ, 1986.
6. Корнієнко З. І. Автореф. дисс. ... канд. хім. наук. -Київ, 1987.
7. Руководство по препаративной неорганической химии. / Под ред. Г. Брауера. -М.: Изд-во иностр. лит., 1956.
8. Стахов Д. А., Баталін Г. І. // Вісн. КДУ. Сер. Хімія. -1974. -№ 15. -С. 76.
9. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Двойные моно- и дифосфаты. / Под ред. И. В. Тананаева. -М.: Наука, 1990.
10. Медведев А. А., Лавров А. В., Чудинова Н. Н., Тананаев И. В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. -1970. -6, № 9. -С. 1650.
11. Schlesinger K., Ziemer B., Ludwig G. // Z. Anorg. und allg. Chem. -1984. -B. 500, № 5. -S. 104.