

УДК 546.185

І.В. Затовський, К.В. Тереміленко, В.М. Баумер, М.С. Слободяник

ВЗАЄМОДІЯ У СИСТЕМАХ  $M^I_2O-M^{III}_2O_3-P_2O_5-MoO_3$  ( $M^I = Na, K$ ;  $M^{III} = Ga, In$ )  
ТА БУДОВА  $K_3In_3(PO_4)_4$ 

Представлено результати дослідження спонтанної кристалізації у розчинах-розплавах систем  $M^I_2O-M^{III}_2O_3-P_2O_5-MoO_3$  ( $M^I = Na, K$ ;  $M^{III} = Ga, In$ ). Для розплавів бінарних розрізів  $M^I_2O-M^{III}_2O_3$  та  $M^I_2O-M^{III}_2O_3-P_2O_5$ , що містять 10–25 % мол. оксидів тривалентних металів, встановлено області та умови утворення сполук  $GaPO_4$ ,  $InPO_4$ ,  $K_3In(PO_4)_2$ ,  $K_3In_3(PO_4)_4$  і  $KIn(MoO_4)_2$ . Будову нового фосфату  $K_3In_3(PO_4)_4$  встановлено за даними РСА монокристалу (моноклінна сингонія, пр.гр.  $P2_1/n$ ,  $a = 9.6928(2)$ ,  $b = 9.7967(2)$ ,  $c = 15.8411(3)$  Å,  $\beta = 90.390(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ ). Основою структури є аніонна підґратка  $[In_3(PO_4)_4]^{3-}$ , що сформована трійками поєднаних індієвих кисневих поліедрів та чотирма типами  $PO_4$ -тетраедрів. Атоми калію перебувають у трьох кристалографічних позиціях, які розташовані в гексагональних каналах аніонної підґратки.

Процеси кристалізації у розплавах сольових систем на сьогодні є основою для синтезу та вирощування монокристалів цілого ряду сполук, які є базисом сучасних функціональних матеріалів. У випадку багатокомпонентних розплавів його складові можуть виконувати подвійну функцію — виступати в якості безпосереднього реагенту та середовища для синтезу, наприклад, як це відбувається при вирощуванні кристалів відомого лазерного матеріалу  $KTiOPO_4$  (КТР) [1]. При синтезі фосфатних сполук зазначеним способом до останнього часу вважалося, що молібдати або вольфрамат лужних металів відіграють роль “інертного” розплаву-розчинника [2]. Але останнім часом показано, що варіювання співвідношень компонентів у таких поліаніонних системах має безпосередній вплив на склад продуктів взаємодії та дозволяє отримувати нові сполуки [3, 4], у тому числі й змішаноаніонні [5, 6]. У зв'язку з цим зростає інтерес до систематичних досліджень, які направлені на встановлення закономірностей кристалізації складнооксидних сполук у комбінованих сольових розплавах.

У даній роботі ми приводимо результати досліджень процесів спонтанної кристалізації у розплавах систем  $M^I_2O-M^{III}_2O_3-P_2O_5-MoO_3$  ( $M^I = Na, K$ ;  $M^{III} = Ga, In$ ) та будову нового подвійного ортофосфату  $K_3In_3(PO_4)_4$ .

Для одержання розплавів з необхідними співвідношеннями компонентів в якості вихідних реагентів були використані сполуки наступних кваліфікацій чистоти:  $KH_2PO_4$  (ч.д.а.),  $K_4P_2O_7 \cdot 4H_2O$  (ч.д.а.),  $NaH_2PO_4$  (ч.),  $Na_2HPO_4$  (ч.),  $MoO_3$  (ч.д.а.),  $K_2CO_3$  (ч.д.а.),  $Na_2CO_3$  (ч.д.а.),  $Ga_2O_3$  (ос.ч.),  $In_2O_3$  (ос.ч.). Безводні фосфати  $M^I_2O$  та  $M^{III}_2O_3$

( $M^I = Na, K$ ) отримували шляхом поступового нагрівання відповідних кислих солей або кристалогідратів до температур 550–700 °С. Димолібдати лужних металів одержували при нагріванні еквімолярних кількостей карбонату натрію чи калію з оксидом молібдену (VI) у платиновому посуді до 700 °С. Отриманий розплав виливали на мідний лист та після охолодження подрібнювали.

Дослідження закономірностей кристалізації у розчинах-розплавах проводили за наступною методикою. Розраховані кількості відповідних фосфатів, димолібдатів і оксидів тривалентних металів ретельно перетирали та нагрівали у платинових тиглях до 1000–1100 °С. Розплави витримували при періодичному перемішуванні в ізотермічних умовах до їх повної гомогенізації. В подальшому температуру понижували зі швидкістю 30–40 °С/год до 670–430 °С (у залежності від вихідних співвідношень компонентів). Температуру початку утворення кристалічних фаз визначали візуально, відбираючи проби розплавів у ході кристалізації, які піддавали оптичній мікроскопії. Після закінчення охолодження розплав декантували з отриманих кристалів та відмивали останні від залишків плаву гарячою водою.

Особливості процесів кристалізації у лужнофосфатних розплавах галій- та індієвмісних систем було розглянуто раніше у роботах [7, 8]. Розчинність згаданих оксидів у розплавлених фосфатах лужних металів є досить високою (до 25 % мол. при 1000–1100 °С), однак при охолодженні такі системи одночасно мають значну схильність до склування у досить широких діапазонах співвідношень компонентів. Згідно з даними роботи [8], при кристалізації з розчинів-розплавів  $M^I_2O-M^{III}_2O_3$

—P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (M<sup>I</sup> = Na, K; M<sup>III</sup> = Ga, In) можуть бути отримані наступні фосфати: M<sup>I</sup>M<sup>III</sup>(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, M<sup>I</sup>M<sup>III</sup>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> та K<sub>3</sub>In(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

У представленій роботі для систем, які містили від 10 до 25 % мол. M<sup>III</sup><sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M<sup>III</sup> = Ga, In), процеси спонтанної кристалізації досліджено для двох бінарних розрізів M<sup>I</sup>PO<sub>3</sub>—M<sup>I</sup><sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub> та M<sup>I</sup><sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>—M<sup>I</sup><sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (M<sup>I</sup> = Na, K).

Для розплавів системи NaPO<sub>3</sub>—Na<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>—M<sup>III</sup><sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M<sup>III</sup> = Ga, In) у всьому інтервалі заданих співвідношень характерним є склування. На противагу, у відповідних калієвмісних системах визначено області кристалізації ортофосфатів M<sup>III</sup>PO<sub>4</sub>, утворення яких для розплавлених систем типу K<sub>2</sub>O—M<sup>III</sup><sub>2</sub>O<sub>3</sub>—P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> не є характерним [8]. Кристалізація ортофосфатів у межах температур 670—520 °C відбувається у присутності димолібдату калію до 45 % мол. (для Ga-систем) та 70 % мол. (для In-систем). При незначному вмісті KPO<sub>3</sub> у вихідному розплаві при його охолодженні відбувається склування у Ga-вмісних системах, а у випадку індію — в інтервалі температур 580—500 °C спостерігається утворення молібдату KIn(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Отримані закономірності утворення кристалічних фаз для зазначених розрізів наведено на рис. 1. Слід також відмітити, що попередні

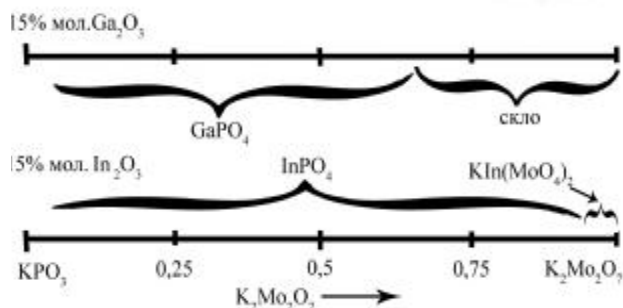


Рис. 1. Области кристалізації для розчинів-розплавів K<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>—KPO<sub>3</sub>—M<sup>III</sup><sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M<sup>III</sup> = Ga, In).

дослідження кристалізації у подібних розплавах для випадку K<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>10</sub> також показали можливість застосування розплавлених молібдатних середовищ для вирощування монокристалів п'єзоелектрика GaPO<sub>4</sub> [7].

У межах розрізу K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>—K<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub> в інтервалі 900—1000 °C в'язкість розплавів та температури початку їх кристалізації значно нижчі у порівнянні з метафосфатним розрізом. Для галійвмісних систем утворення нерозчинних у воді кристалічних фаз у межах 1000—430 °C (найнижча тем-

пература застигання розплаву) не спостерігається, а для системи K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>—K<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>—In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у широких концентраційних межах фосфатної та молібдатної компоненти основним продуктом взаємодії є K<sub>3</sub>In(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. У відносно вузькому діапазоні співвідношень (K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 25—35 % мол. та K<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub> — 65—55 % мол.) вперше зафіксовано одночасну кристалізацію нового фосфату K<sub>3</sub>In<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>.

Т а б л и ц я 1

Кристаліграфічні параметри сполук, що кристалізуються в системах K<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>—KPO<sub>3</sub>—M<sup>III</sup><sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M<sup>III</sup> = Ga, In)

Сполука	Просторова група	Параметри елементарної комірки, Å *			Література
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
GaPO <sub>4</sub>	P3 <sub>1</sub> 2	4.907(4)	—	11.051(3)	[9]
		4.901(1)		11.048(1)	
InPO <sub>4</sub>	Cmcm	5.336(7)	7.896(8)	6.788(7)	[10]
		5.311(2)	7.862(1)	6.772(1)	
K <sub>3</sub> In(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	C222	15.728(6)	11.221(5)	9.710(5)	[11]
		15.638(1)	11.192(1)	9.694(2)	
KIn(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Pnam	14.832(5)	8.699(3)	5.844(3)	[12]
		14.790(1)	8.729(1)	5.879(2)	

\* У чисельнику — розраховані, в знаменнику — літературні дані.

Ідентифікацію відомих кристалічних фаз проводили за даними порошкової рентгенографії (дифрактометри ДРОН-3 та Shimadzu XRD-6000: режим відбиття від плоских зразків, Ni-фільтроване CuK<sub>α</sub>-випромінювання з λ = 1.54178 Å або дуговий графітовий монохроматор на штанзі лічильника; метод 2θ безперервного сканування зі швидкістю 1 або 2 °C/хв; діапазон кутів 2θ від 5.0 до 90.0), базуючись на аналізі літературних даних (табл. 1).

Будову нового подвійного фосфату K<sub>3</sub>In<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> встановлено за даними структурних досліджень монокристалу. Кристал було відібрано із суміші K<sub>3</sub>In(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> та K<sub>3</sub>In<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>, яку отримано за наступною методикою: ретельно перетерту суміш 5.35 г K<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 1.98 г K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> та 0,2 г In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нагрівали у платиновому тиглі до 1100 °C та витримували в ізотермічних умовах протягом 6 год до одержання гомогенного розплаву. Охолодження проводили зі швидкістю 40 °C/год до 610 °C, розплав декантували з отриманих кристалів, які відмили від залишку плаву гарячою водою. Методом оптичної мікроскопії було виявлено, що отриманий зразок,

Т а б л и ц я 2

Координати та  $U_{iso}/U_{eq}$  атомів у структурі  $K_3In_3(PO_4)_4$  (позиція 4e)

Атом	x	y	z	$U_{iso}/U_{eq}$
In1	0.25546(2)	0.42456(2)	-0.009247(12)	0.00816(6)
In2	0.31189(2)	0.64120(2)	0.161176(13)	0.00979(6)
In3	0.17676(2)	0.72855(2)	-0.135281(13)	0.00835(6)
K1	0.17235(12)	0.02926(12)	0.10156(7)	0.0424(3)
K2	0.47603(11)	0.22699(12)	0.21472(8)	0.0470(3)
K3	0.82538(10)	0.39198(10)	0.36871(6)	0.0309(2)
P1	0.13637(8)	0.39592(9)	0.20399(5)	0.00894(14)
P2	0.05315(7)	0.72255(9)	0.02557(5)	0.00826(14)
P3	0.36656(8)	0.46903(8)	-0.21173(5)	0.00834(14)
P4	0.55669(7)	0.26688(9)	-0.00461(5)	0.00864(14)
O1	0.2060(3)	0.2640(3)	0.23188(16)	0.0193(5)
O2	0.2011(3)	0.4390(3)	0.11867(15)	0.0216(6)
O3	0.1754(3)	0.5167(3)	0.25961(17)	0.0206(5)
O4	-0.0193(2)	0.3757(3)	0.20153(16)	0.0183(5)
O5	0.1296(2)	0.7381(3)	0.10964(14)	0.0147(5)
O6	-0.1005(2)	0.7114(3)	0.04255(17)	0.0204(5)
O7	0.1136(2)	0.6004(2)	-0.02687(13)	0.0099(4)
O8	0.0752(2)	0.8450(3)	-0.03395(14)	0.0148(5)
O9	0.3124(2)	0.6161(2)	-0.21275(15)	0.0135(4)
O10	0.3174(3)	0.3937(3)	-0.13400(15)	0.0183(5)
O11	0.3072(3)	0.4011(3)	-0.29110(15)	0.0171(5)
O12	0.5246(2)	0.4727(3)	-0.21585(15)	0.0167(5)
O13	0.6103(2)	0.4132(2)	-0.02824(14)	0.0128(4)
O14	0.4034(2)	0.2693(3)	0.02043(14)	0.0132(4)
O15	0.5786(2)	0.1895(3)	-0.08791(14)	0.0152(5)
O16	0.6373(2)	0.2070(3)	0.06952(14)	0.0145(5)

крім голкоподібних кристалів  $K_3In(PO_4)_2$ , містить кристали призматичної форми.

Для проведення рентгеноструктурного аналізу було відібрано прозорий призматичний кристал з лінійними розмірами 0.12×0.05×0.04 мм. Експеримент здійснено на дифрактометрі XCalibur 3 CCD (MoK $_{\alpha}$ -випромінювання з  $\lambda = 0.71073$  Å; графітовий монохроматор) при температурі 293 К для кутового інтервалу  $\theta = 3.3\text{--}30.0^\circ$  (відповідає значенням  $h = -13\text{--}13$ ,  $k = -13\text{--}13$ ,  $-22\text{--}22$ ). Досліджена сполука кристалізується у моноклінній сингонії (пр.гр.  $P2_1/n$ ) з наступними параметрами кристалічної ґратки:  $a = 9.6928(2)$ ,  $b = 9.7967(2)$ ,  $c = 15.8411(3)$  Å,  $\beta = 90.390(2)^\circ$ ,  $V = 1504.20(5)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{роз}} = 3$  гр/см $^3$ . Поправку на поглинання

проведено за методом мультискан ( $\mu = 5.90$  мм $^{-1}$ ,  $T_{\text{мін}} = 0.716$ ,  $T_{\text{макс}} = 0.768$ ). Всього було одержано 48543 рефлекси, з яких 4389 виявилися незалежними (рефлексів з  $I > 2\sigma(I)$  4045,  $R_{\text{int}} = 0.047$ ,  $F(000) = 1568$ ). Структуру вирішено прямим методом та уточнено в анізотропному наближенні для всіх атомів (пакети програм SHELXS-97 та SHELXL-97 [13]). Кінцеві фактори збіжності мають наступні значення: вагова схема  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0294P)^2 + 1.4499P]$  ( $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ ),  $R_1(\text{all}) = 0.024$ ,  $wR_2 = 0.058$ ,  $S = 1.21$ , кількість параметрів уточнення 236. Значення залишкової максимальної та мінімальної електронної густини на карті Фур'є склали 1.85 та  $-1.60$  e/Å $^3$  відповідно.

Координати та ізотропні параметри атомів, що отримані для  $K_3In_3(PO_4)_4$ , наведено у табл. 2. Атоми індію та калію займають три кристалографічних позиції кожен, фосфор — чотири, кисень — 16. Усі атоми перебувають у кристалографічних позиціях 4e. Міжатомні відстані в координаційних полідрах для  $K_3In_3(PO_4)_4$  наведено у табл. 3.

У дослідженій структурі спостерігається досить незвичний принцип поєднання кисневих поліедрів індію з утворенням ізольованих ланок  $[In_3O_{16}]$  (рис. 2). Поліедр  $In(1)O_6$  зв'язано через спільне ребро з  $In(2)O_7$  та одночасно через спільну вершину з  $In(3)O_6$  поліедром. Принцип поєднання кисневих октаедрів індію через спільне ребро з формуванням нескінченних ланцюжків є досить характерним для структур ряду фосфатів чи вольфраматів, наприклад:  $InPO_4$  [10],  $AgIn(WO_4)_2$  [14],  $NaIn(WO_4)_2$  [15], а у ряді випадків також спостерігається утворення ізольованих димерів зі зв'язаними через спільне ребро  $InO_6$ -поліедрів:  $InPO_4 \cdot H_2O$  [16],  $Na_3In_2(PO_4)_3$  [17],  $CaIn_2(PO_4)_2 \cdot HPO_4$  [18].

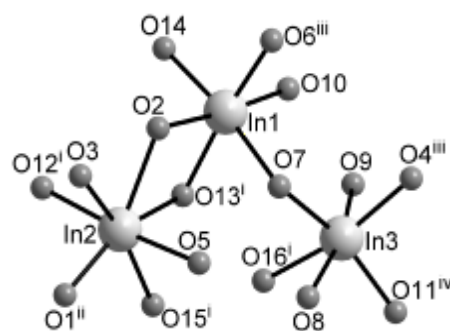


Рис. 2. Фрагмент з трьох кисневих індієвих поліедрів у структурі  $K_3In_3(PO_4)_4$  (операції симетрії, що приводять до генерації еквівалентних атомів: (i)  $1-x, 1-y, -z$ ; (ii)  $0.5-x, 0.5+y, 0.5-z$ ; (iii)  $-x, 1-y, -z$ ; (iv)  $0.5-x, -0.5+y, -0.5-z$ ).

Т а б л и ц я 3

Довжини зв'язків (Å) у кисневих координаційних поліедрах для  $K_3In_3(PO_4)_4$ 

Зв'язок	Відстань, Å	Зв'язок	Відстань, Å	Зв'язок	Відстань, Å
InO <sub>x</sub> -поліедри					
In(1)–O(6) <sup>i</sup>	2.073(2)	In(2)–O(1) <sup>iii</sup>	2.086(2)	In(3)–O(11) <sup>iv</sup>	2.060(2)
In(1)–O(10)	2.091(2)	In(2)–O(12) <sup>ii</sup>	2.119(2)	In(3)–O(4) <sup>i</sup>	2.110(2)
In(1)–O(2)	2.102(2)	In(2)–O(5)	2.161(2)	In(3)–O(9)	2.115(2)
In(1)–O(13) <sup>ii</sup>	2.136(2)	In(2)–O(15) <sup>ii</sup>	2.290(2)	In(3)–O(16) <sup>ii</sup>	2.170(2)
In(1)–O(14)	2.140(2)	In(2)–O(13) <sup>ii</sup>	2.304(2)	In(3)–O(8)	2.206(2)
In(1)–O(7)	2.220(2)	In(2)–O(2)	2.350(3)	In(3)–O(7)	2.217(2)
		In(2)–O(3)	2.386(3)		
PO <sub>4</sub> -тетраедри					
P(1)–O(1)	1.522(3)×2	P(2)–O(6)	1.519(2)	P(3)–O(10)	1.515(2)
P(1)–O(2)	1.552(2)×2	P(2)–O(5)	1.527(2)	P(3)–O(11)	1.531(2)
		P(2)–O(8)	1.541(2)	P(3)–O(9)	1.533(2)
P(4)–O(16)	1.524(2)	P(2)–O(7)	1.573(2)	P(3)–O(12)	1.534(2)
P(4)–O(14)	1.541(2)	P(4)–O(15)	1.538(2)	P(4)–O(13)	1.571(2)
KO <sub>x</sub> -поліедри					
K(1)–O(3) <sup>v</sup>	2.643(3)	K(2)–O(3) <sup>v</sup>	2.564(3)	K(3)–O(15) <sup>x</sup>	2.668(2)
K(1)–O(5) <sup>vii</sup>	2.884(3)	K(2)–O(9) <sup>ii</sup>	2.565(2)	K(3)–O(11) <sup>ii</sup>	2.693(2)
K(1)–O(8) <sup>i</sup>	2.894(2)	K(2)–O(1)	2.658(3)	K(3)–O(10) <sup>x</sup>	2.800(3)
K(1)–O(8) <sup>vii</sup>	2.955(3)	K(2)–O(16)	2.796(2)	K(3)–O(9) <sup>ii</sup>	2.802(2)
K(1)–O(1)	3.106(3)	K(2)–O(12) <sup>ii</sup>	2.943(3)	K(3)–O(14) <sup>x</sup>	2.972(2)
K(1)–O(15) <sup>viii</sup>	3.237(3)	K(2)–O(5) <sup>v</sup>	2.972(2)	K(3)–O(4) <sup>xi</sup>	3.061(2)
K(1)–O(12) <sup>ix</sup>	3.238(3)	K(2)–O(14)	3.177(3)	K(3)–O(6) <sup>v</sup>	3.146(3)
				K(3)–O(16) <sup>xii</sup>	3.256(3)
In(1)–In(2)	3.4745(3)	In(1)–In(3)	3.6629(3)		

П р и м і т к а. Операції симетрії, що приводять до генерації еквівалентних атомів: (i)  $-x, -y+1, -z$ ; (ii)  $-x+1, -y+1, -z$ ; (iii)  $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$ ; (iv)  $-x+1/2, y+1/2, -z-1/2$ ; (v)  $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$ ; (vi)  $-x+1/2, y-1/2, -z-1/2$ ; (vii)  $x, y-1, z$ ; (viii)  $-x+1, -y, -z$ ; (ix)  $x-1/2, -y+1/2, z+1/2$ ; (x)  $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$ ; (xi)  $x+1, y, z$ ; (xii)  $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$ .

Рідше зустрічається варіант сполучення октаєдрів InO<sub>6</sub> через спільні вершини у нескінченні ланцюжки, як це має місце для RbInPO<sub>4</sub>(OH) [19]. Однак утворення трійок з кисневих поліедрів індію в K<sub>3</sub>In<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> спостерігається вперше.

Усі кисневі поліедри індію мають помітний ступінь деформації з різними значеннями довжин зв'язків In–O (від 2.060(2) до 2.386(3) Å). Якщо для поліедрів In(1)O<sub>6</sub> та In(3)O<sub>6</sub> відстані In–O змінюються у межах 2.06—2.22 Å, що є досить характерним для фосфатних, молібдатних та вольфраматних сполук індію, то у In(1)O<sub>7</sub>-поліедри три зв'язки In–O значно подовжені (2.30—2.39 Å, табл. 3). Відстані між атомами індію складають 3.47 та 3.66 Å відповідно для In(1)–In(2) та In(1)–In(3), а кут In(2)–In(1)–In(3) є близьким до прямого і становить 87.6°.

Геометрія усіх чотирьох типів PO<sub>4</sub>-тетраед-

рів, що відповідають різним кристалографічним позиціям фосфору, є досить типовою для ортофосфатів: довжини зв'язків P–O знаходяться у межах значень 1.51—1.58 Å (табл. 3).

Фрагмент з трьох індієвих поліедрів, які поєднано чотирма нееквівалентними PO<sub>4</sub>-тетраедрами, є елементарним блоком аніонної підґратки структури K<sub>3</sub>In<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> (рис. 3). Вони, в свою чергу, пов'язані з вісьмома сусідніми, формуючи одночасно двомірні сітки у площині *bc* (рис. 4, *a*) та нескінченні колонки вздовж кристалографічного напрямку *a* (рис. 4, *б*). Аніонну підґратку [In<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>]<sup>3-</sup> утворює чергування наведених колонок у шаховому порядку, що приводить до виникнення системи каналів гексагонального типу.

Атоми калію перебувають у трьох кристалографічних позиціях, які знаходяться у каналах аніонної підґратки. Калій у позиціях K(1) та K(3)

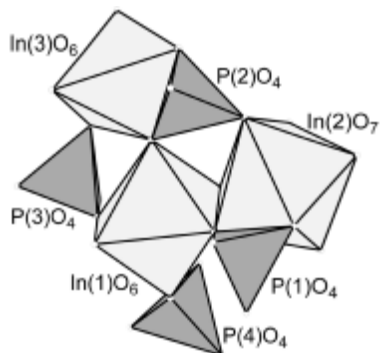


Рис. 3. Принципи формування елементарного будівельного блоку аніонної підґратки для  $K_3In_3(PO_4)_4$ .

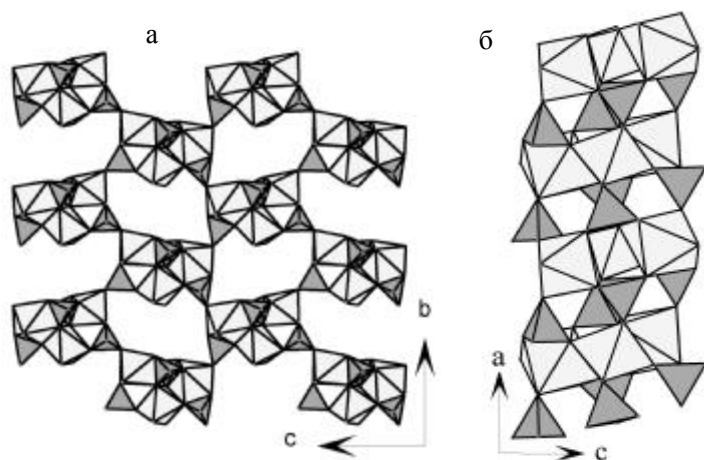


Рис. 4. Поєднання елементарних фрагментів  $[In_3(PO_4)_4]$  у площині  $bc$  (а) та вздовж напрямку  $a$  (б).

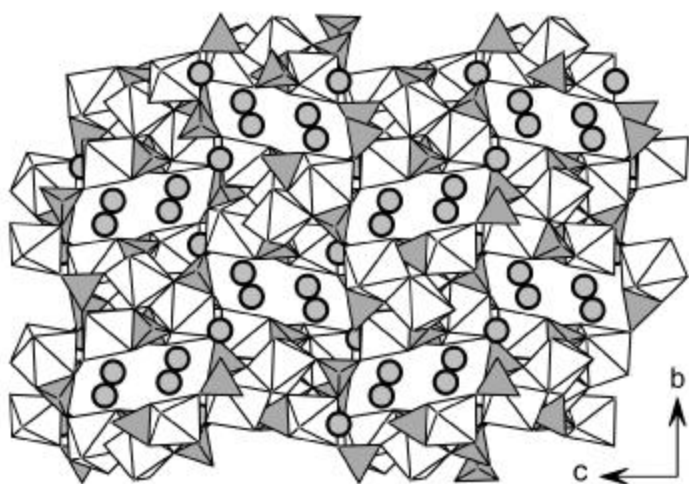


Рис. 5. Проекція структури  $K_3In_3(PO_4)_4$  на площину  $bc$  (атоми калію у каналах зображено у вигляді сірих кульок).

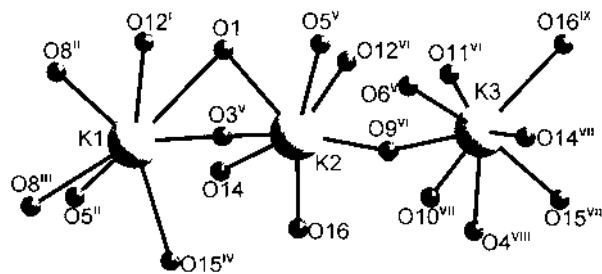


Рис. 6. Кисневе координаційне оточення калію у структурі  $K_3In_3(PO_4)_4$  (операції симетрії, що приводять до генерації еквівалентних атомів: (i)  $-0.5+x, 0.5-y, 0.5+z$ ; (ii)  $-x, 1-y, -z$ ; (iii)  $x, -1+y, z$ ; (iv)  $1-x, -y, -z$ ; (v)  $0.5-x, -0.5+y, 0.5-z$ ; (vi)  $1-x, 1-y, -z$ ; (vii)  $0.5+x, 0.5-y, 0.5+z$ ; (viii)  $1+x, y, z$ ; (ix)  $1.5-x, 0.5+y, 0.5-z$ ).

розташований у середині каналу, а  $K(2)$  — поблизу його стінки у напівзакритій порожнині (рис. 5). У межах довжин зв'язків  $K-O$  3.32 Å два атоми калію знаходяться у семи-, а один — у восьмикоординаційному кисневому оточенні (рис. 6). Відстані  $K(1)-K(2)$  та  $K(2)-K(3)$  відповідно складають 3.94 та 4.46 Å.

Отже, нами встановлено, що при спонтанній кристалізації фосфатів у розчинах-розплавах систем  $M^I_2O-M^{III}_2O_3-P_2O_5-MoO_3$  ( $M^I = Na, K$ ;  $M^{III} = Ga, In$ ) вміст молібдатної компоненти суттєво впливає як на склад продуктів взаємодії, так і на області їх формування. При цьому досліджені системи можуть успішно використовуватися для синтезу та вирощування кристалів  $GaPO_4$ ,  $InPO_4$  і  $K_3In(PO_4)_2$ . Охарактеризовано будову подвійного ортофосфату  $K_3In_3(PO_4)_3$ , для якого зафіксовано формування нового структурного фрагменту з трійок поєднаних кисневих поліедрів індію.

**РЕЗЮМЕ.** Представлены результаты исследования спонтанной кристаллизации в растворах-расплавах систем  $M^I_2O-M^{III}_2O_3-P_2O_5-MoO_3$  ( $M^I = Na, K$ ;  $M^{III} = Ga, In$ ). Для расплавов бинарных разрезов  $M^I_2O_3-M^I_2Mo_2O_7$  и  $M^I_4P_2O_7-M^I_2Mo_2O_7$ , содержащих 10–25 % мол. оксидов трехвалентных металлов, установлены области и условия образования соединений  $GaPO_4$ ,  $InPO_4$ ,  $K_3In(PO_4)_2$ ,  $K_3In_3(PO_4)_4$  и  $KIn(MoO_4)_2$ . Строение нового фосфата  $K_3In_3(PO_4)_4$  установлено по данным РСА кристалла (моноклинная сингония, пр.гр.  $P2_1/n$ ;  $a =$

$a=9.6928(2)$ ,  $b=9.7967(2)$ ,  $c=15.8411(3)$  Å,  $\beta=90.390(2)^\circ$ ,  $Z=4$ ). В основе структуры находится анионная подрешетка  $[\text{In}_3(\text{PO}_4)_4]^{3-}$ , которую формируют тройки сочлененных индиевых кислородных полиэдров и четыре типа  $\text{PO}_4$ -тетраэдров. Атомы калия локализованы в трех кристаллографических позициях, размещенных в гексагональных каналах анионной подрешетки.

**SUMMARY.** The results of spontaneous crystallization in molten systems  $\text{M}^{\text{I}}_2\text{O}-\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$  ( $\text{M}^{\text{I}} = \text{Na, K}$ ;  $\text{M}^{\text{III}} = \text{Ga, In}$ ) are presented and discussed. For melts of binary sections  $\text{M}^{\text{I}}\text{PO}_3-\text{M}^{\text{II}}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  and  $\text{M}^{\text{I}}_4\text{P}_2\text{O}_7-\text{M}^{\text{II}}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  containing 10–25 % mol. of trivalent metal's oxides the fields of  $\text{InPO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{In}(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{K}_3\text{In}_3(\text{PO}_4)_4$  and  $\text{KIn}(\text{MoO}_4)_2$  phase formation were determined. The structure of a novel phosphate  $\text{K}_3\text{In}_3(\text{PO}_4)_4$  (monoclinic system, space group  $P2_1/n$ ;  $a=9.6928(2)$ ,  $b=9.7967(2)$ ,  $c=15.8411(3)$  Å,  $\beta=90.390(2)^\circ$ ,  $Z=4$ ) was determined by X-Ray single crystal diffraction. It is based on anionic sublattice  $[\text{In}_3(\text{PO}_4)_4]^{3-}$  built up from ternary connected indium polyhedra and four phosphate tetrahedral. Potassium atoms occupy three crystallographic positions and are located in channels of the lattice.

1. Слободяник Н.С. Дис. ... докт. хим.наук. -Киев, 1987.
2. Тимофеева В.А. Рост кристаллов из растворов-расплавов. -М.: Наука, 1978.
3. Terebilenko K.V., Zatonvsky I.V., Slobodyanik N.S. et al. // J. Solid State Chem. -2007. -**180**. -P. 3351–3359.
4. Hidouri M., Sendi N., Wattiaux A. et al. // J. Phys. Chem. Solids . -2008. -**69**. -P. 2555–2558.

5. Zatonvsky I.V., Terebilenko K.V., Slobodyanik N.S. et al. // J. Solid State Chem. -2006. -**179**. -P. 3565–3570.
6. Amara M.B., Dabbabi M. // Acta Crystallogr., Sect. C. -1987. -**C43**. -P. 616–618.
7. Armand P., Beaurain M., Ruffle B. et al. // J. Cryst. Growth. -2008. -**310**. -P. 1455–1459.
8. Бойко П.С. Дис. ... канд. хим. наук. -Київ, 2006.
9. Nakae H., Kihara K., Okuno M. et al. // Zeitschrift fur Kristallographie. -1995. -**210**. -P. 746–753.
10. Peltier V., Deniard P., Brec R. et al. // C. R. Acad. Sci. Paris. -1998. -**1**. Ser. IIc. -P. 57–62.
11. Arakcheeva A., Chapuis G., Petricek V. et al. // Acta Crystallogr. Sect. B. -2003. -**B59**. -P. 17–27.
12. Мохосоев М.В., Алексеев Ф.П., Бутуханов В.Л. Двойные молибдаты и вольфраматы. -Новосибирск: Наука, 1981.
13. Sheldrick G.M. SHELXS97 and SHELXL97. Programs for Crystal Structure solution and refinement. -University of Gottingen, Germany, 1997.
14. Pakhomov V.J., Fedorov P.M., Okunera A.S. et al. // Koord. Khim. -1977. -**3**. -P. 765–767.
15. Kravchenko V.B. // Zh. Strukt. Khim. -1971. -**12**. -P. 1108–1110.
16. Tang X.-J., Lachgar A. // Inorg. Chem. -1998. -**37**. -P. 6181–6185.
17. Lii K.-H., Ye J.J. // J. Solid State Chem. -1997. -**131**. -P. 131–137.
18. Tang X.-J., Lachgar A. // Z. Anorg. Allg. Chem. -1996. -**622**. -P. 513–517.
19. Lii K.-H. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. -1996. -№ 3. -P. 815–818.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка  
НТК „Інститут монокристалів” НАН України, Харків

Надійшла 27.09.2009

УДК 66:628.1

**Г.И. Гринь, Е.А. Семенов**

## **ПОЛУЧЕНИЕ МАНГАНИТОВ НИКЕЛЯ ПРИ ОСАЖДЕНИИ ГИДРОКСИДОВ $\text{Mn(II)}$ И $\text{Ni(II)}$ В ПРИСУТСТВИИ $\text{H}_2\text{O}_2$**

Обобщены известные и получены новые данные по осаждению соединений марганца и никеля из растворов в нейтральных и слабощелочных растворах. Изучено влияние на осаждение гидроксидов марганца и никеля концентрации реагентов, температуры и времени осаждения. Установлено, что в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит значительное соосаждение соединений марганца и никеля из растворов, по сравнению с осаждением без  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к двойным оксидам и гидроксидам некоторых металлов, таких, как, литий, медь, кобальт, марганец, никель, в Украине и за ее преде-

лами. Известно, что эти соединения обладают ценными свойствами, в том числе и полупроводниковыми. Поэтому они находят широкое применение в полупроводниковой технике в качестве

© Г.И. Гринь, Е.А. Семенов, 2010