

УДК 546.185.682.723.763

О.П. Іваненко, П.Г. Нагорний, Р.С. Бойко, З.І. Корнієнко

**СИНТЕЗ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ЗАМІЩЕННЯ В СИСТЕМІ $K_2O-P_2O_5-In_2O_3-M^{III}_2O_3$,
ДЕ M^{III} — Cr, Fe, Mn**

Синтезовано методом розчин-розплаву ряд твердих розчинів заміщення в сполуці $K_3In(PO_4)_2$, із заміщенням індію на хром, ферум та манган. Показано, що заміщення індію на хром проходило в межах від 0.19 до 0.54, для феруму — від 0.10 до 0.54, для мангану — від 0.032 до 0.091. За допомогою ІЧ-спектроскопії доведено наявність у сполуці ортофосфатного аніона, а ступінь окиснення перехідних металів, який для всіх становив 3+, підтверджено електронною спектроскопією дифузного відбиття.

Сполуки з різними фосфатними угрупованнями уже понад 50 років привертають до себе увагу науковців усього світу. Це пояснюється досить просто — фосфати знайшли своє застосування в багатьох галузях народного господарства, від мінеральних добрив до речовин з цінними фізико-хімічними властивостями, із застосуванням в лазерній техніці в якості робочого тіла, мікроелектроніці. Значний вклад в дослідження фосфатів було зроблено саме на основі подвійних солей типу $M^I M^{III} P_2 O_7$, $M^I M^{II} PO_4$, $M^I M^{IV} (PO_4)_3$, $M^I_3 M^{III}_2 (PO_4)_3$, $M^I_3 M^{III} (PO_4)_2$ та інших. Серед великої кількості синтезованих фосфатних сполук можна виділити найбільш цікаві з прикладної точки зору сполуки — подвійні ортофосфати цирконію та лужних металів, які мають перспективи використання в якості твердих іонних провідників у приладах перетворення енергії та інформації, кераміки з низьким тепловим розширенням, матриць для включення та хімічної стабілізації радіоактивних відходів [1—3]. Цікавим типом сполук з фізико-хімічної точки зору є сполуки складу $M^I M^{IV} OPO_4$. Найвідомішим його представником є $KTiOPO_4$, який знайшов своє практичне використання в лазерній енергетиці. Вперше ця сполука була синтезована Оуардом [4].

Неперервний прогрес технічного оснащення людини вимагає пошуку все нових речовин з кращими, ніж є на даний час, фізико-хімічними властивостями. Однією з методик вирішення даного питання є удосконалення уже існуючих матеріалів, а саме за допомогою внесення в їх матриці різних домішок та створення твердих розчинів на основі відомих матриць.

У даному повідомленні представлено дослідження твердих розчинів на основі синтезованого раніше подвійного ортофосфату індію та калію

[5] із заміною тривалентного металу в каркасі на ферум, хром та манган (III).

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для дослідження використовували метафосфат калію (KPO_3) та дифосфат калію ($K_4P_2O_7$), які отримували з калію дигідрогенфосфату (KH_2PO_4) та калію гідрогенфосфату (K_2HPO_4) кваліфікації ч.д.а. помірним нагріванням на газовому пальнику до видалення основної маси води та наступним прокалюванням у муфельній печі при $800\text{ }^\circ\text{C}$, оксид індію (III) (х.ч.), оксид хрому (III) (х.ч.), оксид феруму (III) (х.ч.), оксид мангану (III) (ч.).

Синтез твердих розчинів проводили методом спонтанної кристалізації з розчин-розплаву системи $K_2O-P_2O_5-In_2O_3-M^{III}_2O_3$, де M^{III} — Fe, Cr, Mn, у температурному інтервалі $600-1100\text{ }^\circ\text{C}$. Мольне співвідношення K_2O/P_2O_5 становило 1.4. Вихідна сумарна кількість оксидів тривалентних металів становила 20 % мас.

Розраховані кількості компонентів шихти перетирали в фарфоровій ступці до однорідної маси та переносили у платинові тиглі, які ставили у шахтну піч СШОЛ-116 з автоматичним регулятором швидкості підйому та зниження температури РИФ-101. Одержані розчин-розплави витримували при $1000-1100\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 2—6 год при періодичному перемішуванні до повної гомогенізації. Витриманий таким чином розплав охолоджували до початку кристалізації зі швидкістю $50\text{ }^\circ\text{C}/\text{год}$, після чого зменшували швидкість охолодження до $10-20\text{ }^\circ\text{C}/\text{год}$. Після закінчення процесу кристалотворення розплави зливали на мідний лист для швидкого охолодження. Кристалічну фазу відмивали від залишків скла розбавленими розчинами (5—10 % мас.) мінеральних кислот (HCl , HNO_3 , H_2SO_4). Отримані таким чином тверді фази аналізували на вміст тривален-

тних металів та фосфору.

Визначення фосфору проводили по методиці [6]. Індій, хром і ферум визначали експрес-методом [7], манган — за методикою [8].

Одержані сполуки досліджували за допомогою рентгенофазового аналізу, ІЧ- та електронної спектроскопій. Дифрактограми полікристалів реєстрували на дифрактометрі Дрон-3.0 (CuK α -випромінювання, швидкість зйомки — 2 град/хв). Параметри кристалічної ґратки уточнювали, використовуючи програму INDEX. ІЧ-спектри зразків знімали на приладі UR-10 у таблетках з KBr в області 400—1600 см⁻¹. Електронні спектри полікристалічних зразків знімали на двопробеному спектрофотометрі Specord M-40 у діапазоні хвильових чисел 30000—12000 см⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ. При дослідженні системи K₂O—P₂O₅—In₂O₃—M^{III}₂O₃ з мольним відношенням калію до фосфору, рівним 1.4, і вихідним масовим співвідношенням тривалентних металів у шихті 20 %, масове відношення оксиду індію до оксиду тривалентного металу (хром, ферум, манган) змінювалось у межах від 6 до 0.17. Було отримано ряд твердих розчинів із загальною формулою K₃In_{1-x}M^{III}_x(PO₄)₂, де M^{III} — Cr, Mn, Fe. Параметр *x* варіювався: для хрому — від 0.19 до 0.54, для феруму — від 0.10 до 0.54, для мангану — від 0.032 до 0.091 (табл. 1).

Кристали з ферумом мають вигляд голок, сполуки з хромом — пластинок, а з манганом — паралелепіпедів для K₃In_{0.968}Mn_{0.032}(PO₄)₂ та пластинок для K₃In_{0.947}Mn_{0.053}(PO₄)₂. Сполуки з хромом забарвлені в зелений колір, з манганом — червоно-фіолетові, з ферумом — безбарвні.

В ІЧ-спектрах твердих розчинів K₃In_{1-x}M^{III}_x(PO₄)₂ (M^{III} — Cr, Mn, Fe) чітко виражені чотири основні коливання PO₄³⁻-аніона: валентні симетричні при 980 см⁻¹, валентні асиметричні з частотами поглинання 1050, 1100, 1110 см⁻¹. Деформаційні двічі вироджені коливання спостерігаються при 410 та 450 см⁻¹, деформаційні тричі вироджені асиметричні коливання в діапазоні 510—650 см⁻¹.

Аналіз спектрів дифузного відбиття отриманих сполук вказує на те, що хром, ферум і манган знаходяться в ступені окиснення +3. Ступінь окиснення +3 для хрому підтверджується переходами ²T_{2g} та ²E_g — 15000 см⁻¹, ⁴T_{2g} — 22000 см⁻¹, ⁴T_{1g} — 32000 см⁻¹. Ступінь окиснення +3 для феруму підтверджується переходами ⁴T₁ → ⁶A₁ (в області 12000—13500 см⁻¹), ⁴T_{2g} → ⁶A_{1g} (17500—18500 см⁻¹), ⁴A_{1g}, ⁴E_g (24000—24600 см⁻¹) полоси поглинання

Т а б л и ц я 1

Умови синтезу твердих розчинів на основі подвійного ортофосфату калію та індію

Me	Вихідне відношення In ₂ O ₃ /M ₂ ^{III} O ₃ , % мас.	Отримані сполуки	<i>t</i> _{кр} , °C
Cr	6.5	K ₃ In _{0.81} Cr _{0.19} (PO ₄) ₂	825
	2.75	K ₃ In _{0.69} Cr _{0.31} (PO ₄) ₂	825
	1.5	K ₃ In _{0.46} Cr _{0.54} (PO ₄) ₂	900
Fe	6.5	K ₃ In _{0.90} Fe _{0.10} (PO ₄) ₂	900
	2.75	K ₃ In _{0.85} Fe _{0.15} (PO ₄) ₂	770
	1.5	K ₃ In _{0.77} Fe _{0.23} (PO ₄) ₂	725
	0.5	K ₃ In _{0.46} Fe _{0.54} (PO ₄) ₂	800
Mn	6.5	K ₃ In _{0.968} Mn _{0.032} (PO ₄) ₂	1000
	2.75	K ₃ In _{0.947} Mn _{0.053} (PO ₄) ₂	810
	1.5	K ₃ In _{0.909} Mn _{0.091} (PO ₄) ₂	830

в області 27000—33000 см⁻¹ зв'язані з переносом заряду. Ступінь окиснення +3 для мангану підтверджується переходами ⁵E_g → ⁵T_{2g} (полоси в інтервалі 16000—20000 см⁻¹). Переходи при більш високих енергіях (26000—30000 см⁻¹) відповідають полосам переносу заряду. Таке віднесення смуг в електронних спектрах узгоджується з літературними даними [9] (рис. 1).

Однофазність отриманих сполук визначали рентгенофазовим методом аналізу. За даними цього методу уточнено параметри кристалічних ґраток, встановлено, що вони належать до моноклінної сингонії. пр.гр. C2/c (табл. 2). На основі

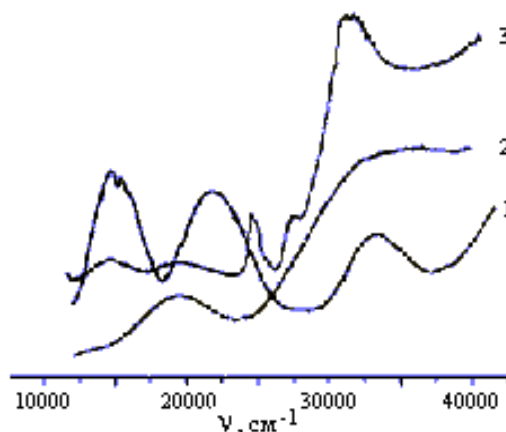


Рис. 1. Електронні спектри дифузного відбиття отриманих твердих розчинів: 1 — Cr; 2 — Mn; 3 — Fe.

Т а б л и ц я 2

Параметри кристалічних ґраток отриманих твердих розчинів

Сполука	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β, град
	нм			
$K_3In_{0.90}Fe_{0.10}(PO_4)_2$	1.5617	1.1192	0.9723	90.31
$K_3In_{0.85}Fe_{0.15}(PO_4)_2$	1.5619	1.1136	0.9734	90.34
$K_3In_{0.77}Fe_{0.23}(PO_4)_2$	1.5580	1.1229	0.9696	90.61
$K_3In_{0.46}Fe_{0.54}(PO_4)_2$	1.5610	1.1195	0.9711	90.38
$K_3In_{0.81}Cr_{0.19}(PO_4)_2$	1.5603	1.1182	0.9704	90.23
$K_3In_{0.69}Cr_{0.31}(PO_4)_2$	1.5581	1.1126	0.9691	90.24
$K_3In_{0.46}Cr_{0.54}(PO_4)_2$	1.5596	1.1181	0.9702	90.23
$K_3In_{0.968}Mn_{0.032}(PO_4)_2$	1.5629	1.1186	0.9702	90.24
$K_3In_{0.947}Mn_{0.053}(PO_4)_2$	1.5661	1.1174	0.9717	90.09
$K_3In_{0.909}Mn_{0.091}(PO_4)_2$	1.5620	1.1219	0.9688	90.21

цих даних побудовано залежність зміни параметру кристалічної ґратки від вмісту трьохвалентного металу (M^{III}) і показано, що дані залежності підкоряються правилу Вегарда.

ВИСНОВКИ. Утворення широкого спектру твердих розчинів заміщення складу $K_3In_{1-x}M^{III}_x(PO_4)_2$, де M^{III} — Fe, Cr, можна пояснити ізоструктурністю подвійних фосфатів калію та індію, які використовували як матрицю, і відповідних подвійних фосфатів хрому та феруму, і близькими іонними радіусами хрому та феруму з іонним радіусом індію. Утворення твердих розчинів з манганом відбувається в малих діапазонах значення *x*. Це можна пояснити неізоструктурністю відповідних подвійних фосфатів індію і мангану, збільшення іонного радіусу мангану та незначною кількістю Mn^{3+} у розчинах-розплавах при температурі синтезу.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ
Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

РЕЗЮМЕ. Методом розтвор-расплава синтезований ряд твердих розчинів заміщення на основі сполуки $K_3In(PO_4)_2$, з заміщенням індію на хром, залізо, марганець. Показано, що заміщення індію на хром здійснювалось в діапазоні від 0.19 до 0.54, для заліза — від 0.10 до 0.54, для марганця — від 0.032 до 0.091. С допомогою ІК-спектроскопії доведено наявність в сполуці ортофосфатного аніона, а ступінь окислення перехідних металів, яка для всіх була рівна 3+, підтверджена електронною спектроскопією.

SUMMARY. The method of solution-melt synthesized a series of substitutional solid solutions based on compounds $K_3In(PO_4)_2$, substitution of indium for chromium, iron, manganese. Demonstrated that the substitution of indium for chromium was carried out in a range from 0.19 to 0.54, for iron — from 0.10 to 0.54, for manganese — from 0.032 to 0.091. With the help of infrared spectroscopy proved the presence of a compound orthophosphate anion. Electron spectroscopy was confirmed by the oxidation of transition metals, which all were 3+.

1. Catti M., Stramare S. // Solid State Ionics. -2000. -**136-137**. -P. 489—494.
2. Winand J.M., Rulmont A., Tarte P. // J. Solid State Chem. -1991. -**93**. -P. 341—349.
3. Петьков В.И., Орлова А.И. // Неорган. материалы. -2003. -**39**, №10. -С. 1177—1188.
4. Gmelin Handburg // Comple rendus. -1980. -**41**, № III. -P. 117—179.
5. Zhizhin M. G., Filaretov A.A., Olenev A.V. et al. // Crystallography Reports. -2002. -**47**, № 5. -P. 773—782.
6. Гиллебрандт В.Ф., Лендель Г.Э. Практическое руководство по неорганическому анализу. -М.: Химия, 1996.
7. Иваненко А.П., Нагорный П.Г., Корниенко З.И. и др. // Журн. аналит. химии. -2007. -**62**, № 12. -С. 1293—1296.
8. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Колориметрический анализ. -Київ: Госхимиздат, 1951.
9. Ливер Э. Электронные спектры неорганических соединений. -М.: Мир, 1987.

Надійшла 14.12.2010