

П. Г. Нагорний, Р. В. Лаврик, член-кореспондент НАН України
М. С. Слободяник, А. О. Любченко

Розчинність оксидів Mn_2O_3 , NiO й CoO у системах $M_2^I O - P_2O_5 - Mn_2O_3$ та $M_2^I O - P_2O_5 - Me_xO_y - MF$ ($M^I - Li, Na, K$)

Досліджено розчинність та взаємодію оксиду мангану, нікелю та кобальту в фосфатних розплавах лужних металів у широкому діапазоні температур та мольних співвідношень $M_2O - P_2O_5$. Фізико-хімічними методами встановлено області кристалізації, склад та властивості отриманих подвійних фосфатів. Визначено основні фактори, що впливають на склад утворюваних сполук.

У ряді елементів $Mn-Fe-Co-Ni$ посилюються металічні властивості, істотно зменшується здатність до переходу елемента з одного ступеня окиснення в інший. Так, наприклад, при внесенні оксидів Mn_2O_3 і Co_2O_3 у фосфатні розплави в досліджуваному діапазоні температур (700–1000 °С) відбувається перехід $M^{3+} \rightarrow M^{2+}$, який супроводжується виділенням кисню:



Для іонів нікелю досить стабільним та характерним ступенем окиснення у фосфатних та фторидофосфатних розплавах є 2+ (при нагріванні до 1400 °С). Хімічна природа оксидів 3d-металів — один з вирішальних факторів, який визначає процеси їх взаємодії з розплавами систем типу $M_2O - P_2O_5$ й $M_2O - P_2O_5 - MF$.

За об'єкти досліджень вибрано фосфатні та фосфато-галогенідні системи лужних металів, в яких вивчали розчинність оксидів методом ізотермічного насичення при температурі 750–950 °С.

Результати досліджень та їх обговорення. Вміст оксиду мангану (III) у рівноважних рідких фазах розплавів систем $M_2O - P_2O_5 - Mn_2O_3$ значно відрізняється. Так, розчинність Mn_2O_3 у літєвій системі не перевищує 21,0% за масою при мольному співвідношенні $Li_2O : P_2O_5$, яке дорівнює 1,1. У системі $Na_2O - P_2O_5 - Mn_2O_3$ у розплавах з мольним співвідношенням $Na_2O : P_2O_5 = 0,66$ при підвищенні температури від 650 до 800 °С відбувається різке збільшення розчинності оксиду мангану, яке пов'язане зі зменшенням в'язкості розплавів при більш високих температурах. Подібно до системи $K_2O - P_2O_5 - CoO$ [1], у розплавах $K_2O - P_2O_5 - Mn_2O_3$ з мольними співвідношеннями $K_2O : P_2O_5$ від 0,66 до 1,0 присутня область склоутворення, у якій не утворюються кристалічні фази. Це вказує на подібність хімічної поведінки оксидів кобальту (II) та мангану (III) у розплавах системи $K_2O - P_2O_5$. Вміст оксиду Mn_2O_3 у рівноважних рідких фазах підвищується від літєво-калієфосфатної системи (відповідно 20,80–30,17% за масою) (рис. 1).

Процеси хімічної взаємодії в досліджуваних системах мають досить складний характер. У розплавах $M_2O - P_2O_5 - Mn_2O_3$ (де $M - Li, Na, K$) при різних співвідношеннях

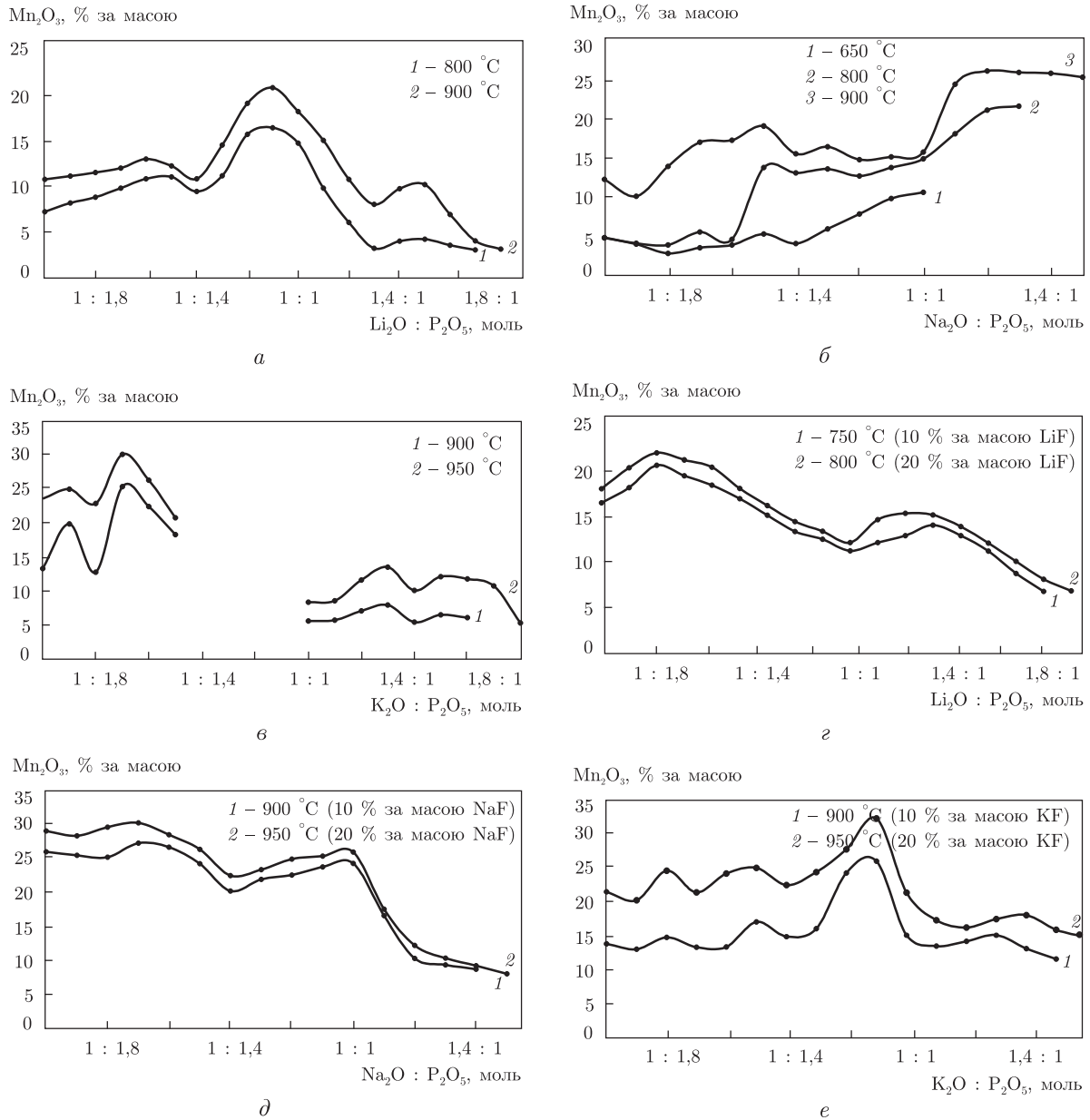


Рис. 1. Ізотерми розчинності Mn_2O_3 у розплавах систем $M_2O-P_2O_5-Mn_2O_3$ та $M_2O-P_2O_5-Mn_2O_3-MF$ (де $M - Li, Na, K$)

$M_2O : P_2O_5$ спостерігаємо області кристалізації дифосфату мангану та його α - й β -модифікацій (табл. 1). Подвійні фосфати типу $M_2MnP_2O_7$ виділено у натрій-, калієфосфатній системах. Крім того, в системі $K_2O-P_2O_5-Mn_2O_3$ ідентифікуються дві модифікації подвійного дифосфату калію — мангану: $\alpha-K_2MnP_2O_7$ й $K_2MnP_2O_7$ у діапазоні вихідних мольних співвідношень 1,4–1,7 й 1,7–1,8 відповідно. Завдяки значно більшій деполімеризуючій здатності фториду літію, в порівнянні з іонами натрію й калію, в системі $Li_2O-P_2O_5-Mn_2O_3-LiF$ кристалізується подвійний дифосфат $Li_2MnP_2O_7$. Подвійні поліфосфати $Li_2Mn(PO_3)_4$ й $NaMn(PO_3)_3$, які містять у своїй структурі нескінченні ланцюжки з фосфорно-кисневих

Таблиця 1. Умови кристалізації подвійних фосфатів у системах $M_2O-P_2O_5-Mn_2O_3$ і $M_2O-P_2O_5-Mn_2O_3-MF$

Сполука	Мольні співвідношення $M_2O : P_2O_5$			Інтервал кристалі- зації, °С	Сингонія, пр. гр. та параметри кристалічної решітки, нм	Колір	Т. пл., °С
	Без MF	10% за масою MF	20% за масою MF				
1	2	3	4	5	6	7	8
$Li_2Mn(PO_3)_4$	0,50–0,76	—	—	920–800	Ромб. $R\bar{3}m$; $a = 0,9421$, $b = 0,9262$, $c = 1,0088$	Білий	760
$Li_2MnP_2O_7$	—	—	0,50–0,62	830–700	Монокл. $P2_1/a$; $a = 0,9883$, $b = 0,9800$, $c = 1,1147$, $\beta = 102,14^\circ$	Темно-коричневий	985
β - $Mn_2P_2O_7$	0,76–1,30	0,50–1,00	0,62–1,00	930–800 (830–700)	Монокл. $C2/m$; $a = 0,663$, $b = 0,858$, $c = 0,454$, $\beta = 102,7^\circ$	Бежевий	835
$Mn_2P_2O_7$	1,30–1,80	1,00–1,70	1,00–1,70	920–800 (830–700)	Монокл. $C2/m$; $a = 0,6632$, $b = 0,8576$, $c = 0,4543$, $\beta = 102,73^\circ$	Світло-коричневий	830
$Na_2MnP_2O_7$	0,91–1,20	0,76–1,40	0,50–0,76	920–750	Трикл. $P\bar{1}$; $a = 0,6548$, $b = 0,9537$, $c = 1,1071$, $\alpha = 64,62^\circ$, $\beta = 79,79^\circ$, $\gamma = 73,13^\circ$	Темно-червоний	720
$NaMn_3P_4O_{15}$	0,76–0,91	—	—	910–680	—	Тілесний	885
$Mn_2P_2O_7$	0,66–0,71	—	—	920–800	Монокл. $C2/m$; $a = 0,6632$, $b = 0,8576$, $c = 0,4543$, $\beta = 102,73^\circ$	Світло-коричневий	830
$Mn_4(P_2O_7)_3$	0,71–0,76	—	—	910–680	—	Сірий	700
$NaMn_6P_7O_{24}$	0,66	0,50–0,52	—	920–750	Монокл. $P2_1/m$; $a = 0,5351$, $b = 2,6642$, $c = 0,6565$, $\beta = 107,25^\circ$	Світло-коричневий	840
$NaMn(PO_3)_3$	0,50–0,83	—	—	920–750	Ромб. $P2_12_12_1$; $a = 1,4446$, $b = 1,4463$, $c = 1,4522$	Рожевий	850

Продовження табл. 1.

1	2	3	4	5	6	7	8
$\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	—	0,52–0,76	—	960–880	Трикл. P1; $a = 0,5359, b = 0,6563, c = 1,6299,$ $\alpha = 81,29^\circ, \beta = 82,7^\circ, \gamma = 72,44^\circ$	Коричневий	785
NaMnPO_4	—	—	0,76–1,50	960–880	Орторомб. $a = 0,530,$ $b = 0,890, c = 0,678$	Той самий	> 1000
$\alpha\text{-Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	0,50–0,56	—	—	970–800	Монокл. I2/c; $a = 1,312,$ $b = 0,834, c = 0,910, \beta = 105,02^\circ$	Білий	810
$\text{KMn}_6\text{P}_7\text{O}_{24}$	0,56–0,66	0,50–0,58	0,50–0,56	970–800	Монокл. P2 ₁ /m; $a = 0,5358,$ $b = 2,6697, c = 0,6575, \beta = 107,23^\circ$	Світло-рожевий	> 1000
$\text{K}_4\text{Mn}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	1,00–1,40	—	—	950–780	—	Білий	730
$\alpha\text{-K}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$	1,40–1,70	0,58–0,71	0,56–0,66	950–800	Монокл. P2 ₁ /n; $a = 1,271,$ $b = 0,558, c = 0,929, \beta = 105,5^\circ$	Той самий	770
$\text{K}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$	1,70–1,80	0,71–1,00	0,66–1,00	950–780 (950–870)	Монокл. P2 ₁ /n; $a = 1,265,$ $b = 0,553, c = 0,925, \beta = 104,5^\circ$		765
KMnPO_4	—	1,00–1,50	1,00–1,60	970–870	Трикл. P1; $a = 0,5481, b = 0,8627, c = 0,8887,$ $\alpha = 87,7^\circ, \beta = 89,1^\circ, \gamma = 88,0^\circ$	Коричневий	> 1000

тетраедрів $[\text{PO}_4]$, кристалізуються у відповідних системах при майже однакових мольних співвідношеннях $\text{M}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$ (див. табл. 1).

У розплавах $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Mn}_2\text{O}_3$ можна синтезувати кілька сполук при однакових співвідношеннях $\text{M}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$ з різними температурними інтервалами кристалізації. Саме завдяки зміні останніх вдалося чітко встановити оптимальні умови синтезу фосфатних сполук $\text{NaMn}(\text{PO}_3)_3$, $\text{NaMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ і $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ при мольному співвідношенні $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$, яке дорівнює 0,66. Послідовність утворення вказаних фосфатів також пов'язана зі збільшенням концентрації оксиду мангану (III) у розплавленій системі. Схожа взаємодія спостерігається в цій системі при співвідношенні $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$, яке дорівнює 0,71. При різних концентраціях Mn_2O_3 та при зміні температурних інтервалів кристалізації у розплавах, що вивчаються, можна виділити фосфатні сполуки: $\text{NaMn}(\text{PO}_3)_3$, $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ і $\text{Mn}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$. Особливістю взаємодії в системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Mn}_2\text{O}_3$ є утворення двох сполук, які в своєму складі містять тривалентний манган — $\text{NaMn}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ й $\text{Mn}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ (див. табл. 1).

Утворення нових складних подвійних фосфатів типу $\text{MMn}_6(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (де $\text{M} - \text{Na}, \text{K}$) спостерігається у відповідних фосфатних системах при близьких мольних співвідношеннях $\text{M}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$. На відміну від інших систем, у калієфосфатних розплавах в інтервалі співвідношень $\text{K}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$ від 1,0 до 1,4 виділено *новий подвійний фосфат* $\text{K}_4\text{Mn}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$.

При дослідженні впливу фторидів лужних металів на взаємодію у системах $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{MF}$ встановлено, що фторид-іон виступає як деполімеризатор поліфосфатних ланцюжків у розплавах. Про це свідчать зміщення інтервалів кристалізації деяких подвійних фосфатів, у порівнянні з відповідними системами без фторидів лужних металів (див. табл. 1). Ця закономірність характерна для всіх досліджуваних систем. Присутність фториду відповідного лужного металу призводить до деструкції поліфосфатних ланцюжків і зменшення в'язкості розплавів, внаслідок чого розчинність Mn_2O_3 у цих системах дещо збільшується. Наявність фториду калію в розплавах $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{KF}$ призводить до “зникнення” області склоутворення, яка спостерігається у системі $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Mn}_2\text{O}_3$, при мольних співвідношеннях $\text{K}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$ від 0,66 до 1,0. У цьому інтервалі мольних співвідношень кристалізуються подвійні дифосфати калію.

Наявність у розплавах систем $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{MF}$ відповідних фторидів лужних металів (10% за масою) призводить до “відсутності” деяких фосфатних сполук, які ідентифікуються в безфторидних системах. Так, фосфати $\text{Li}_2\text{Mn}(\text{PO}_3)_4$, $\text{NaMn}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$, $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Mn}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, $\text{NaMn}(\text{PO}_3)_3$, $\alpha\text{-Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ і $\text{K}_4\text{Mn}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ з фторидами у розплавах не утворюються. Натомість мають місце області кристалізації фосфатних сполук, які не утворюються в безфторидних системах: $\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, NaMnPO_4 і KMnPO_4 . Діапазони мольних співвідношень $\text{M}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$, при яких кристалізуються подвійні фосфати у відповідних температурних інтервалах, демонструє табл. 1.

У розплавах фторидофосфатних систем лужних металів розчинність оксиду мангану (III) збільшується аналогічно системам $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Mn}_2\text{O}_3$ — вміст Mn_2O_3 підвищується від літіє- до калієфторидофосфатної системи (відповідно 21,74–32,40% за масою) (див. рис. 1).

Кристалізація подвійних фосфатів $\text{M}^{\text{I}}\text{MnPO}_4$ (де $\text{M}^{\text{I}} - \text{Na}, \text{K}$) та $\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ у розплавах фторидофосфатних систем зумовлює більш глибоку деполімеризуючу дію відповідних фторидів на поліфосфатні ланцюжки, в порівнянні з хімічними процесами в чистій системі $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Mn}_2\text{O}_3$. Для підтвердження присутності Mn^{2+} у складі подвійних фосфатів з різними фосфатними аніонами нами досліджувались ЕПР-спектри на полікристалічних зразках [2].

При вивченні впливу фторидів лужних металів на взаємодію та фазоутворення у системах $M_2O-P_2O_5-NiO-MF$ (де $M - Li, Na, K$) встановлено ряд особливостей: зокрема, розчинність оксиду нікелю в цих системах при концентрації відповідних фторидів MF (20% за масою) при $900^\circ C$ збільшується від літіє- до калієфторидофосфатної системи (відповідно 15,31–25,00% за масою); для безфторидних фосфатних розплавів $M_2O-P_2O_5-NiO$ характерна зворотна закономірність — розчинність NiO збільшується від каліє- до літієфосфатної системи (відповідно 16,2–19,3% за масою). При цьому фторид-іони в розплавах безпосередньо впливають на діапазони мольних співвідношень $M_2O : P_2O_5$, в яких кристалізуються подвійні фосфати.

Діапазони утворення конденсованих фосфатів у розплавах систем $M_2O-P_2O_5-NiO$ і $M_2O-P_2O_5-NiO-MF$ наведено в табл. 2. Деполімеризація розплавів, яка відбувається завдяки фторидам лужних металів, впливає на склад синтезованих фосфатних сполук. Так, для літієфторидофосфатної системи характерне утворення фосфатів $Ni(PO_3)_2$, $Li_2Ni_4(PO_4)_2(P_2O_7)$ і $LiNiPO_4$, натомість не ідентифікується сполука $Li_2Ni_3(P_2O_7)_2$ (кристалізується у безфторидній системі). Як і у вищеописаних фторидофосфатних системах, у розплавах $M_2O-P_2O_5-NiO-MF$ спостерігається зміщення діапазонів мольних співвідношень, при яких утворюються різні подвійні фосфати. При цьому на інтервали кристалізації фосфатних сполук безпосередньо впливає концентрація відповідних фторидів. Так, у системі $Na_2O-P_2O_5-NiO-NaF$ (10% за масою) при $800^\circ C$ ідентифіковано такі фосфати: $NaNi(PO_3)_3$, $Ni(PO_3)_2$, $Na_2NiP_2O_7$, $Na_4Ni_3(PO_4)_2P_2O_7$ та $NaNiPO_4$.

Досліджено вплив фторидів лужних металів на розчинність та фазоутворення у системах $M_2O-P_2O_5-CoO-MF$ (де $M - Li, Na, K$). При цьому встановлено, що розчинність оксиду кобальту (II) у фосфатних та фторидофосфатних розплавах лужних металів збільшується від літіє- до калієфосфатної системи (відповідно 27,6–32,3% за масою).

Для системи $Li_2O-P_2O_5-CoO-LiF$ характерне утворення кількох подвійних фосфатів: $Li_4Co_4(PO_3)_8P_2O_7$, $LiCoPO_4$ і $LiCo_2P_3O_{10}$ (табл. 3). Сполука $LiCo_2P_3O_{10}$ не іденти-

Таблиця 2. Діапазони кристалізації подвійних фосфатів у системах $M_2O-P_2O_5-NiO$ і $M_2O-P_2O_5-NiO-MF$

Сполука	Мольні співвідношення $M_2O : P_2O_5$		
	без MF	10% за масою MF	20% за масою MF
$Ni(PO_3)_2$	0,50–0,83	0,50–0,83	0,50–0,56
$Li_2Ni_4(PO_4)_2P_2O_7$	0,83–1,00	0,83–1,60	0,56–1,10
$Li_2Ni_3(P_2O_7)_2$	1,00–1,50	—	—
$LiNiPO_4$	1,50–1,80	—	1,10–1,70
$NaNi(PO_3)_3$	0,50–0,66	0,50–0,52	—
$Ni(PO_3)_2$	0,56–0,66	0,52–0,58	—
$Ni_2P_2O_7$	0,56–0,83	—	—
$Na_3Ni_2(PO_3)_3P_2O_7$	0,66–0,71	—	—
$Na_2NiP_2O_7$	1,00–1,20	0,58–1,00	0,50–1,00
$Na_4Ni_3(PO_4)_2P_2O_7$	1,20–1,60	1,00–1,50	—
$NaNiPO_4$	—	1,50–1,60	1,00–1,60
$Ni(PO_3)_2$	0,50–0,66	—	—
$K_6Ni_3(PO_3)_4(P_2O_7)_2$	0,66–0,71	0,50–1,00	0,50–1,00
$K_2NiP_2O_7$	0,66–0,71	—	—
$KNi(PO_3)_3$	0,66–0,71	—	—
$KNiPO_4$	0,83–1,00	—	—
$K_2Ni_4(PO_4)_2P_2O_7$	1,10–1,40	1,00–1,70	1,00–1,70

Таблиця 3. Діапазони кристалізації подвійних фосфатів у системах $M_2O-P_2O_5-CoO$ і $M_2O-P_2O_5-CoO-MF$

Сполука	Мольні співвідношення $M_2O : P_2O_5$		
	без MF	10% за масою MF	20% за масою MF
$Co(PO_3)_2$	0,50–0,71	—	—
$Li_2Co_4(PO_4)_2P_2O_7$	0,71–0,83	—	—
$Li_2CoP_2O_7$	0,83–1,00	—	—
$Li_4Co_3(PO_4)_2P_2O_7$	1,00–1,15	—	—
$Li_4Co_4(PO_3)_8P_2O_7$	1,15–1,25	1,00–1,70	1,10–1,70
$LiCoPO_4$	1,35–1,45	0,56–1,00	0,50–1,10
$Li_4Co_4(P_2O_7)_3$	1,45–1,55	—	—
$LiCo_2P_3O_{10}$	—	0,50–0,56	—
$NaCo(PO_3)_3$	0,50–0,66	—	—
$NaCo_3(PO_4)P_2O_7$	0,66–0,76	—	—
$Co_2P_2O_7$	0,76–0,96	—	—
$Na_6Co(P_2O_7)_2$	0,96–1,10	0,83–1,60	0,91–1,60
$Na_4Co_3(PO_4)_2P_2O_7$	1,10–1,20	0,66–0,83	—
$NaCoPO_4$	1,20–1,50	—	—
$Na_2CoP_2O_7$	—	0,50–0,66	0,50–0,91
$KCoPO_4$	0,91–1,50	0,91–1,70	0,91–1,70
$K_2Co_3(P_2O_7)_2$	0,50–0,62	—	—
$K_2CoP_2O_7$	—	0,50–0,91	0,50–0,91

фікується у системі $Li_2O-P_2O_5-CoO$, але кристалізується у присутності фториду літію (20% за масою). Натомість дещо розширюються інтервали утворення сполук $LiCoPO_4$ (співвідношення $Li_2O : P_2O_5$ від 0,5 до 1,1) та $Li_4Co_4(PO_3)_8P_2O_7$ ($Li_2O : P_2O_5$ від 1,1 до 1,7). Зменшення кількості синтезованих фосфатних сполук спостерігається і в системі $Na_2O-P_2O_5-CoO-NaF$ (див. табл. 3).

У розплавах наведеної системи при концентрації NaF (10% за масою) утворюються лише три подвійних фосфати: $Na_4Co_3(PO_4)_2P_2O_7$, $Na_2CoP_2O_7$ і $Na_6Co(P_2O_7)_2$. При підвищенні вмісту фториду натрію в системі ідентифікуються лише дві останні сполуки в дещо розширених інтервалах мольних співвідношень $Na_2O : P_2O_5$. На відміну від системи $Na_2O-P_2O_5-CoO$ у розплавах $Na_2O-P_2O_5-CoO-NaF$ кристалізується подвійний дифосфат $Na_2CoP_2O_7$. У системі $K_2O-P_2O_5-CoO-KF$ так само, як і в безфторидній, синтезуються лише дві сполуки: подвійний ортофосфат $KCoPO_4$ та дифосфат $K_2CoP_2O_7$ (див. табл. 3). У розплавах систем $M_2O-P_2O_5-CoO-MF$ (де M — Na , K) кристалізуються відповідні подвійні дифосфати $Na_2CoP_2O_7$ й $K_2CoP_2O_7$.

Таким чином, авторами даного повідомлення встановлено вплив фторид-іонів на взаємодію в розплавлених системах $M_2^I O-P_2O_5-Mn_2O_3$ й $M_2^I O-P_2O_5-Me_xO_y-MF$ (де M^I — Li , Na , K) і на інтервали кристалізації ряду подвійних фосфатів. Показано, що діапазони утворення сполук залежать від концентрації введеного в розплав фториду лужного металу. Підібрано оптимальні умови синтезу монокристалів подвійних фосфатів з розплавів фосфатних систем, які можна використовувати для прогнозування типів сполук, що здатні утворюватися в досліджуваних системах.

1. Нагорний П. Г., Лаврик Р. В. Взаємодія та розчинність Mn_2O_3 у системі $K_2O-P_2O_5$ // Доп. НАН України. – 2004. – № 1. – С. 139–141.
2. Лаврик Р. В. Синтез та дослідження подвійних фосфатів лужних та 3d-металів (Mn , Co , Ni): Дис. ... канд. хім. наук. – Київ, 2004. – 180 с.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка
Національний аграрний університет, Київ

Надійшло до редакції 01.04.2008

P. G. Nagorny, R. V. Lavryk, Corresponding Member of the NAS of Ukraine
M. S. Slobodyanik, A. O. Lyubchenko

**Solubility of oxides Mn_2O_3 , NiO , and CoO in systems
 $M_2^I O-P_2O_5-Mn_2O_3$ and $M_2^I O-P_2O_5-Me_xO_y-MF$ ($M^I - Li, Na, K$)**

The article is devoted to the solubility and the interaction of manganese oxide in phosphate melts of alkaline metals in the wide ranges of temperature and mole ratios of $M_2O-P_2O_5$. The site of formation, composition, and properties of the obtained double phosphates are established. The main factors influencing the composition of phosphate compounds are identified.