



УДК 546.62'33'185

ФАЗОФОРМУВАННЯ СКЛАДНИХ ФОСФАТІВ У РОЗЧИН-РОЗПЛАВАХ СИСТЕМ $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}}-\text{Mn, Co, Ni, Cu, Zn}$)

М.М. Яцкін *аспірант**,

Н.Ю. Струтинська, І.В. Затовський, І.В. Огородник, *кандидати хімічних наук*

М.С. Слободяник, *член-кореспондент НАН України*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Досліджено закономірності формування кристалічних фаз у розчин-розплавах систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$, $\text{M}^{\text{II}}-\text{Mn, Co, Ni, Cu, Zn}$ за дискретних значень співвідношень $\text{Na/P} = 0,7, 1,0$ і $1,3$ та фіксованих $\text{M}^{\text{II}}/\text{P} = 0,2$ і $\text{M}^{\text{II}}/\text{Al} = 1,0$. Встановлено умови утворення фосфатів: NaAlP_2O_7 , AlPO_4 , $\text{NaM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Co, Cu, Zn}$), $\text{Na}_4\text{AlMn}(\text{PO}_4)_3$ та $\text{Na}_{3,35}\text{Al}_{0,65}\text{Ni}_{2,35}(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$. Одержані фосфати охарактеризовано методами порошкової рентгенографії та ІЧ-спектроскопії. Показано, що часткове заміщення ніколу алюмінієм у змішаноаніонному фосфаті призводить до зміни симетрії кристалічної ґратки з утворенням індивідуальної сполуки.

Вступ. Функціональні матеріали на основі неорганічних фосфатів широко застосовуються в оптиці, каталізі, електроніці [1–7] і є перспективними кристалічними матрицями для захоронення радіоактивних відходів [8–10]. Це стимулює проведення досліджень з метою покращення практично значимих характеристик фосфатів відомих структурних типів та пошук нових сполук. Найбільш поширеними методами синтезу складних фосфатів є твердофазна взаємодія та кристалізація розчин-розплавів. Застосування того чи іншого підходу визначається вимогами, що висуваються до майбутнього матеріалу (кераміка чи монокристал). Більш того, метод кристалізації розчин-розплавів є досить зручним як при одержанні гетеровалентнозаміщених фосфатів відомих структурних типів (NASICON, лан-

гбейніт, вітлокіт, апатит, КТР) [12–16], так і при пошуку нових сполук та оптимізації умов їх синтезу [17–18].

Останніми роками значно зросла кількість досліджень багатокомпонентних розчин-розплавів, де показано вплив вихідного співвідношення компонентів у розплаві, природи полівалентних металів, швидкості охолодження та температури на склад продуктів кристалізації. В даній роботі представлено результати дослідження закономірностей фазоформування у розчин-розплавах систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$, $\text{M}^{\text{II}} - \text{Mn, Co, Ni, Cu, Zn}$ за дискретних значень мольних співвідношень $\text{Na/P} = 0,7, 1,0$ і $1,3$ та фіксованих значеннях $\text{M}^{\text{II}}/\text{P} = 0,2$ і $\text{M}^{\text{II}}/\text{Al} = 1,0$. З'ясовано вплив природи двовалентного металу та співвідношення Na/P у вихідному розплаві на склад продуктів взаємодії.



Методика експерименту. Як вихідні реагенти використано: NaPO_3 ("х.ч."), Na_2CO_3 ("х.ч."), H_3PO_4 ("х.ч."), ZnO ("ч.д.а."), NiO ("ч.д.а."), CuO ("ч."), Al_2O_3 ("х.ч."). Кобальт та манган вносили в розплав у формі основних карбонатів $\text{M}^{\text{II}}-\text{CO}_3 \cdot n\text{M}^{\text{II}}(\text{OH})_2$ ("ч.д.а." 68,26 % мас. CoO та 56,15 % мас. MnO).

У залежності від співвідношення Na/P вихідні розплави готували трьома способами. У випадку розчин-розплавів із вихідним значенням $\text{Na}/\text{P} = 0,7$: суміш NaPO_3 і оксидів ретельно перетирали, поміщали в платинові тиглі й додавали розраховану кількість H_3PO_4 . Одержану суміш повільно нагрівали від кімнатної температури до 1000°C . Для систем у метафосфатному розрізі ($\text{Na}/\text{P} = 1,0$) ретельно перетерту суміш оксидів та NaPO_3 розплавляли при 1000°C , а для розплавів з $\text{Na}/\text{P} = 1,3$ шихту (Na_2CO_3 , NaPO_3 та суміш оксидів) вносили в піч нагріту до 750°C з подальшим підвищенням температури до 1000°C . В усіх випадках розплави витримували в ізотермічних умовах протягом 1–2 год. при періодичному перемішуванні до повного розчинення оксидів. Одержані розплави охолоджували до температур $750\text{--}850^\circ\text{C}$ зі швидкістю $50\text{--}25^\circ/\text{год}$. Завершення процесу розчинення оксидів у фосфатних розплавах та початок формування кристалічних продуктів взаємодії фіксували шляхом періодичного відбору проб, які досліджували оптичною мікроскопією.

Фазовий аналіз продуктів кристалізації та розрахунок параметрів елементарної комірки індивідуальних сполук проведено з використанням методу рентгенографії порошків. Рентгенограми одержано за допомогою порошкового дифрактометра "Shimadzu XRD-6000" (графітовий монохроматор; метод 2θ безперервного сканування зі швидкостями $1^\circ/\text{хв}$; $2\theta = 5,0\text{--}70,0^\circ$). Ідентифікацію продуктів взаємодії проводили з використанням бази порошкових даних для

неорганічних сполук — PDF2. Елементний аналіз здійснювали за допомогою атомно-емісійного аналізу на оптичному емісійному спектрометрі з індукційно зв'язаною плазмою "OES-ICP-ICAP 6500 DUO". Ступінь конденсації фосфатного аніону в сполуках визначено за даними інфрачервоної спектроскопії (спектрометр "Nicolet Nexus FTIR", зразки запрессовано в таблетках KBr , зйомка в частотному діапазоні $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$).

Параметри кристалічних ґраток вперше отриманих фосфатів $\text{Na}_4\text{AlMn}(\text{PO}_4)_3$ та $\text{Na}_{3,35}\text{Al}_{0,65}\text{Ni}_{2,35}(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ було уточнено за результатами рентгеноструктурного аналізу монокристалів (дифрактометр "XCalibur-3", $\text{MoK}\alpha$ випромінювання з $\lambda = 0,71073\text{ \AA}$; 4 МПік. CCD детектор "Sapphire"; $\varphi\text{--}\omega$ сканування; діапазон збору даних $\theta = 2\text{--}35^\circ$).

Результати та їх обговорення. В результаті кристалізації розчин-розплавів досліджених систем $\text{Na}_2\text{O}\text{--}\text{P}_2\text{O}_5\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{M}^{\text{II}}\text{O}$, $\text{M}^{\text{II}}\text{--}\text{Mn}$, Co , Ni , Cu , Zn ($\text{Na}/\text{P} = 0,7, 1,0$ і $1,3$; $\text{M}^{\text{II}}/\text{P} = 0,2$ та $\text{M}^{\text{II}}/\text{Al} = 1,0$) у температурному інтервалі $1000\text{--}650^\circ\text{C}$ було одержано складні фосфати, встановлено формування суміші сполук або склування (табл. 1).

Загальною закономірністю для розчин-розплавів у розрізі $\text{Na}/\text{P} = 0,7$ є формування лише подвійного дифосфату NaAlP_2O_7 (PDF2 № 00-084-2483), кристалізація якого відбувається нижче температури 800°C . Відмінний характер фазоформування спостерігається виключно у випадку нікельмісної системи, де за температури 800°C зафіксовано утворення кристалів двох типів. За даними порошкової рентгенографії встановлено, що продуктами кристалізації є суміш NaAlP_2O_7 і $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (PDF2 № 00-075-1054). Таким чином, в даному розрізі співвідношень утворення змішанометалічних фосфатів на основі дво- та тривалентних металів не відбувається.



Таблиця 1. Продукти кристалізації у розчин-розплавах систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$, $\text{M}^{\text{II}}-\text{Mn, Co, Ni, Cu, Zn}$
 $\text{Na/P} = 0,7, 1,0 \text{ і } 1,3$; $\text{M}^{\text{II}}/\text{P} = 0,2$ та $\text{M}^{\text{II}}/\text{Al} = 1,0$; $\Delta\text{T} = 1000-650\text{ }^\circ\text{C}$

M^{II}	Мольне співвідношення Na/P у розплаві		
	0,7	1,0	1,3
Mn	NaAlP_2O_7	скло	$\text{Na}_4\text{AlMn}(\text{PO}_4)_3$
Co	NaAlP_2O_7	скло	$\text{AlPO}_4 + \text{NaCoPO}_4$
Ni	$\text{NaAlP}_2\text{O}_7 + \text{Ni}_3\text{P}_2\text{O}_7$	* + NaAlP_2O_7	*
Cu	NaAlP_2O_7	скло	$\text{AlPO}_4 + \text{NaCuPO}_4$
Zn	NaAlP_2O_7	скло	$\text{AlPO}_4 + \text{NaZnPO}_4$

* – $\text{Na}_{3,35}\text{Al}_{0,65}\text{Ni}_{2,35}(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$

Аналіз отриманих результатів дослідження взаємодії суміші оксидів $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{M}^{\text{II}}\text{O}$ з метафосфатом натрію в температурному інтервалі $1000-650\text{ }^\circ\text{C}$ вказує на їх однотипний характер, незалежно від природи двовалентних металів. А саме, розчинення оксидів відбувалося при витримуваних розплавів в ізотермічних умовах приблизно 3 год ($1000\text{ }^\circ\text{C}$), а при охолодженні до $650\text{ }^\circ\text{C}$ характерним є склування без утворення кристалічних продуктів. Як і в попередньому випадку, відмінним виявився нікольмісний розчин-розплав, при кристалізації якого в температурному інтервалі $1000-750\text{ }^\circ\text{C}$ було одержано дві кристалічні фази. За даними порошкової рентгенографії встановлено, що основний продукт взаємодії – кристалічна фаза, для якої набір отриманих рефлексів близький до змішаноаніонних фосфатів $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ ($\text{M}^{\text{II}}-\text{Co, Ni, Mg}$) [11], а домішковою фазою є NaAlP_2O_7 . Змішаноаніонна сполука в чистому вигляді утворюється і у розплаві з більшим вмістом натрію – в розрізі $\text{Na/P} = 1,3$. Співвідношення елементів у одержаному фосфаті за даними атомно-емісійного аналізу складає $\text{Na:Al:Ni:P} = 3,35:0,65:2,35:4$, що відображає формула $\text{Na}_{3,35}\text{Al}_{0,65}\text{Ni}_{2,35}(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$.

При охолодженні манганвмісного розчин-розплаву до температури $650\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{Na/P} = 1,3$) одержано пластинчасті кристали темно-коричневого кольору. Елементний аналіз нового фосфату показав

присутність натрію, мангану, алюмінію та фосфору у співвідношенні $4:1:1:3$, що відповідає формулі $\text{Na}_4\text{AlMn}(\text{PO}_4)_3$.

Для решти досліджених розчин-розплавів у розрізі $\text{Na/P} = 1,3$ характерним є формування суміші ортофосфатів – AlPO_4 та $\text{NaM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{II}}-\text{Co, Cu, Zn}$), що виявлено за результатами порошкової рентгенографії. Таким чином, для розплавів, які містили кобальт, мідь та цинк в дослідженому розрізі співвідношень не було зафіксовано формування потрібних ортофосфатів.

Інфрачервоні спектри фосфатів, що були одержані як монофазні продукти, наведено на рис. У спектрі нового ортофосфату $\text{Na}_4\text{AlMn}(\text{PO}_4)_3$ присутній набір смуг, які підтверджують присутність у йо-

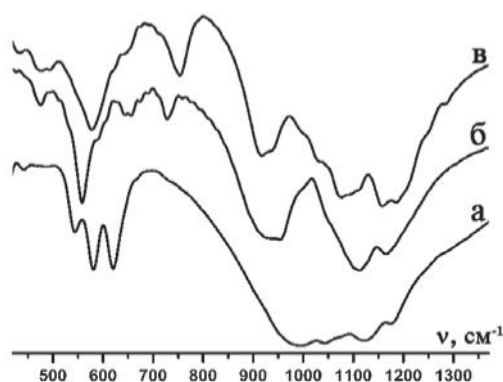


Рис. Інфрачервоні спектри складних фосфатів: а – $\text{Na}_4\text{AlMn}(\text{PO}_4)_3$, б – $\text{Na}_{3,35}\text{Al}_{0,65}\text{Ni}_{2,35}(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$, в – NaAlP_2O_7



го складі ортофосфатного типу аніону (рис. 1а). Смуга в області частот 1180–950 см^{-1} є суперпозицією смуг, які відповідають симетричним та асиметричним (ν_s і ν_{as}) коливанням тетраедра PO_4 , а смуги в діапазоні 520–650 см^{-1} належать відповідним деформаційним коливанням.

Положення та відносна інтенсивність коливальних мод, що спостерігаються в ІЧ-спектрах синтезованих NaAlP_2O_7 та $\text{Na}_{3,35}\text{Al}_{0,65}\text{Ni}_{2,35}(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ є близькими і свідчать про наявність в їх складі дифосфатного аніону (рис. 1б, 1в). А саме: смуги в області 800–700 см^{-1} та 1000–880 см^{-1} віднесені до коливань зв'язку $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ (ν_s і ν_{as}), а симетричні та асиметричні коливання (ν_s і ν_{as}) групи PO_3 знаходяться в частотному діапазоні 1250–1050 см^{-1} . Одночасну присутність й ортофосфатного типу аніону в $\text{Na}_{3,35}\text{Al}_{0,65}\text{Ni}_{2,35}(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ встановити з використанням лише методу ІЧ-спектроскопії неможливо, оскільки частотні діапазони коливань PO_4 тетраедру та PO_3 у P_2O_7 -групі перекриваються. Однак наявність у складі сполуки двох типів аніонів підтвердили результати рентгеноструктурного аналізу монокристалу,

які детально у цій роботі не розглядаються.

Розраховані параметри кристалічних ґраток отриманих фаз представлено у табл. 2. Для відомих фосфатів (NaAlP_2O_7 , AlPO_4 , $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{NaM}^{\text{II}}\text{PO}_4$, де $\text{M}^{\text{II}} - \text{Co}$, Cu , Zn) параметри ґраток практично співпадають з наведеними в літературі для відповідних сполук. Вперше отриманий потрібний ортофосфат $\text{Na}_4\text{AlMn}(\text{PO}_4)_3$ є ізоструктурним до сполук $\text{Na}_4\text{FeM}^{\text{II}}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Ni}$, Fe) [19–20], що належать структурному типу NASICON. Це передбачає наявність у синтезованій сполуки йон-провідних властивостей.

Порівняння результатів порошкової рентгенографії для змішаноаніонного фосфату $\text{Na}_{3,35}\text{Al}_{0,65}\text{Ni}_{2,35}(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$, який був синтезований за різних співвідношень компонентів у розплавах ($\text{Na}/\text{P} = 1,0$ та $1,3$), виявило абсолютну ідентичність рентгенограм і, відповідно, параметрів кристалічних ґраток. Розраховані параметри кристалічної ґратки також добре корелюють з параметрами, отриманими при проведенні РСА монокриста-

Таблиця 2. Параметри кристалічних ґраток отриманих сполук

Сполука	Пр. гр.	Параметри ґратки
NaAlP_2O_7	$P 2_1/c$	$a = 7,203$, $b = 7,71$, $c = 9,326$ Е, $v = 111,743^\circ$
AlPO_4	$P 6/mcc$	$a = 13,7707$, $c = 8,3789$ Е
$\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$C 2/m$	$a = 6,501$, $b = 8,239$, $c = 4,48$ Е, $v = 101,14^\circ$
NaCoPO_4	$Pnma$	$a = 8,896$, $b = 6,8007$, $c = 5,0341$ Е
NaCuPO_4	$P 2_12_12_1$	$a = 9,708$, $b = 4,805$, $c = 7,166$ Е
NaZnPO_4	$P 2_1/n$	$a = 8,656$, $b = 8,106$, $c = 15,26$ Е, $v = 89,8^\circ$
$\text{Na}_4\text{AlMn}(\text{PO}_4)_3^*$	$R 3_2$	$a = 8,8570(4)$, $c = 21,2865(19)$ Е
$\text{Na}_{3,35}\text{Al}_{0,65}\text{Ni}_{2,35}(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)^*$	$Pnab$	$a = 17,4455(7)$, $b = 10,6066(4)$, $c = 6,4854(2)$ Е

* – за результатами РСА монокристалів.



лу. Отже, склад отриманого фосфату залишається незмінним, а одержану сполуку навряд чи можна розглядати як твердий розчин заміщення ніколу алюмінієм (з одночасним виникненням частково вакантних кристалографічних позицій атомів натрію) у вихідній матриці $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$. Такий висновок також підтвердили результати РСА кристалу: уточнення симетрії орторомбічної комірки для $\text{Na}_{3,35}\text{Al}_{0,65}\text{Ni}_{2,35}(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ показало її приналежність до просторової групи $Pnab$, а $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ кристалізується у просторовій групі $Pna 2_1$ [11].

Таким чином, в результаті дослідження за-

кономірностей кристалізації багатокомпонентних натрійфосфатних розчин-розплавів, що містили одночасно алюміній та двовалентний метал встановлено умови формування подвійних дифосфатів, ортофосфату NASICON-ового типу $\text{Na}_4\text{AlMn}(\text{PO}_4)_3$ та складного змішаноаніонного фосфату $\text{Na}_{3,35}\text{Al}_{0,65}\text{Ni}_{2,35}(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$. Одержані фосфати охарактеризовано з використанням методів порошкової рентгенографії та ІЧ-спектроскопії. Виявлено, що часткове входження алюмінію в змішаноаніонну матрицю $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ призводить до зміни симетрії кристалічної ґратки та формування оригінального типу криста-

Література

1. Тананаев И.В., Орловский В.П. Современное состояние и перспективы развития химии фосфатов // Журн. неорг. химии. — 1986. — **31**, № 87. — С. 1923—1930.
2. Фосфатные лазерные стекла / Под ред. Жаботинского М.Е. — М.: Наука, 1980. — 342 с.
3. Pagnier T., Fouletier M., Souquet J.L. Electrochemical properties of phosphate based semi-conductive glasses // Solid State Ionics. — 1983. — **9**, №10. — P. 649—653.
4. Sato M., Tajimi S., Okawa H., Uematsu K., Toda K. Preparation of iron phosphate cathode material of $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ by hydrothermal reaction and thermal decomposition processes // Solid State Ionics — 2002. — P. 247—251.
5. Behm M., Irvine J.T.S. Influence of structure and composition upon performance of tin phosphate based negative electrodes for lithium batteries // Electrochim. Acta — 2002. — **47**. — P. 1727—1738.
6. Arsalane S., Ziyad M., Coudurier G., Vdrine J.C. Silver-Cluster Formation on $\text{AgZr}_2(\text{PO}_4)_3$ and Catalytic Decomposition of Butan-2-ol // J. Catal. — 1996. — **159**. — P. 162—169.
7. Brik Y., Kacimi M., Bozon-Verduraz F., Ziyad M. Characterization of active sites on $\text{AgHf}_2(\text{PO}_4)_3$ in butan-2-ol conversion // Microporous Mesoporous Mater. — 2001. — **43**. — P. 103—112.
8. Scheetz B.E., Agrawal D.K., Breval E., Roy R. Sodium zirconium phosphate (NZP) as a host structure for nuclear waste immobilization: A review // Waste Management. — 1994. — **14**. — P. 489—505.
9. Sugantha M., Kumar N.R.S., Varadaraju U.V. Synthesis and leachability studies of NZP and eulytine phases // Waste Management. — 1998. — **18**. — P. 275—279.
10. Пикаев А.К., Минаев А.А. Имобилизация радиоактивных отходов в неорганических матрицах // Журн. неорг. химии. — 2002. — **47**, № 4. — С. 617—624.
11. Sanz F., Parada C., Rojo J.M., Ruiz-Valero C. Synthesis, structural characterization, magnetic properties and ionic conductivity of $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ (M^{II} - Mn, Co, Ni) // Chem. Mater. — 2001. — **13**. — P. 1334—1340.
12. Zatovsky I.V. NASICON-type $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ // Acta Crystallogr., Sect. E — 2010. — **E66** — P. 112.
13. Ogorodnyk I.V., Zatovsky I.V., Slobodyanik N.S., Baumer V.N., Shishkin O.V. Synthesis, structure and magnetic properties of new phosphates $\text{K}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{K}_2\text{Co}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ with the langbeinite structure // J. Solid State Chem. — 2006. — **179**, № 11 — P. 3461—3466.
14. Ogorodnyk I.V., Zatovsky I.V., Baumer V.N., Slobodyanik N.S., Shishkin O.V. Synthesis and crystal structure of langbeinite related mixed-metal phosphates $\text{K}_{1,822}\text{Nd}_{0,822}\text{Zr}_{1,178}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{K}_2\text{LuZr}(\text{PO}_4)_3$ // Cryst. Res. Technol. — 2007. — **42**, № 11 — P. 1076—1081.



15. Zatovsky I.V., Strutyńska N.Yu., Baumer V.N., Slobodyanik N.S., Ogorodnyk I.V., Shishkin O.V. Synthesis and characterization of phosphates in molten systems $\text{Cs}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-M}^{\text{III}}\text{O}_3$ ($\text{M}^{\text{III}}\text{-Al, Fe, Cr}$) // *J. Solid State Chem.* – 2011. – **184**, № 3 – P. 705–711.
16. Ivanenko V.I., ZatoVsky I.V., Slobodyanik N.S., Nagorniĭ P.G., Baumer V.N. Crystal growth of zirconium-doped KTiOPO_4 crystals in the $\text{K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-ZrF}_4$ system // *Cryst. Res. Technol.* – 2008. – **43**, № 4 – P. 355–361.
17. Ogorodnyk I.V., ZatoVsky I.V., Baumer V.N., Slobodyanik N.S., Shishkin O.V. A disordered cerium (IV) phosphate with a tunnel structure, $\text{K}_4\text{CeZr(PO}_4)_4$ // *Acta Crystallogr., Sect. C* – 2006. – **C62**. – P. 1100–1102.
18. Ogorodnyk I.V., ZatoVsky I.V., Slobodyanik N.S., Baumer V.N., Shishkin O.V. A crystal structure of mixed-metal dianionic phosphate $\text{Cs}_{3.70}\text{Mg}_{0.60}\text{Ti}_{2.78}(\text{TiO})_3(\text{P}_2\text{O}_7)_4(\text{PO}_4)_2$ // *J. Solid State Chem.* – 2006. – 179, № 12 – P. 3681–3687.
19. Essehli R., El Bali B., Benmokhtar S., Bouziane K., Manoun B., Ahmed Abdalslam M., Ehrenberg H. Crystal structures and magnetic properties of iron (III)-based phosphates: $\text{Na}_4\text{NiFe(PO}_4)_3$ and $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{Fe(PO}_4)_3$ // *J. Alloys Compd.* – 2011. – **509**. – P. 1163–1171.
20. Hatert F. $\text{Na}_4\text{Fe}_3\text{+Fe}^{3+}(\text{PO}_4)_3$, a new synthetic NASICON-type phosphate // *Acta Crystallogr., Sect. E.* – 2009. – **E65**. – P. 130.

АННОТАЦІЯ

Яцкін М.М., Струтинська Н.Ю., Затовський І.В., Огородник І.В., Слободяник М.С. Фазообразование сложных фосфатов в раствор-расплавах систем $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-M}^{\text{II}}\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}}\text{-Mn, Co, Ni, Cu, Zn}$) // *Биоресурсы и природопользование.* – 2012. – 4, № 3–4. – С. 33–38.

Исследованы закономерности формирования кристаллических фаз в раствор-расплавах систем $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-M}^{\text{II}}\text{O}$, $\text{M}^{\text{II}}\text{-Mn, Co, Ni, Cu, Zn}$ при дискретных значениях соотношений $\text{Na/P} = 0,7, 1,0$ и $1,3$, фиксированных $\text{M}^{\text{II}}/\text{P} = 0,2$ и $\text{M}^{\text{II}}/\text{Al} = 1,0$. Выявлены условия образования фосфатов: NaAlP_2O_7 , AlPO_4 , $\text{NaM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{II}}\text{-Co, Cu, Zn}$), $\text{Na}_4\text{AlMn(PO}_4)_3$ и $\text{Na}_{3,35}\text{Al}_{0,65}\text{Ni}_{2,35}(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$. Полученные соединения охарактеризованы методами порошковой рентгенографии и ИК-спектроскопии. Показано, что частичное замещение никеля алюминием в смешаноанионном фосфате приводит к изменению симметрии кристаллической ячейки с образованием индивидуального соединения.

лічної упаковки.

SUMMARY

M. Yatskin, N. Strutyńska, I. ZatoVsky, I. Ogorodnyk, N. Slobodyanik. Phase formation of complex phosphates in the flux systems $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-M}^{\text{II}}\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}}\text{-Mn, Co, Ni, Cu, Zn}$) // *Biological Resources and Nature Management.* – 2012. – 4, № 3–4. – P. 33–38.

Peculiarities of phase formation in the flux systems $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-M}^{\text{II}}\text{O}$, $\text{M}^{\text{II}}\text{-Mn, Co, Ni, Cu, Zn}$; $\text{Na/P} = 0,7, 1,0, 1,3$; $\text{M}^{\text{II}}/\text{P} = 0,2$ and $\text{M}^{\text{II}}/\text{Al} = 1,0$ have been investigated. The synthetic conditions of phosphates NaAlP_2O_7 , Al-PO_4 , $\text{NaM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{II}}\text{-Co, Cu, Zn}$), $\text{Na}_4\text{AlMn(PO}_4)_3$ and $\text{Na}_{3,35}\text{Al}_{0,65}\text{Ni}_{2,35}(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ were founded. The compounds obtained have been characterized by FTIR spectroscopy and powder X-ray diffraction. It has been shown that partial substitution of nickel by aluminum in mixed anionic phosphate leads to a symmetry change of the crystal cell, and formation of an individual compound.