

КИЇВСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

КОРНІЄНКО ЗОЯ ІВАНІВНА

УДК 546.386

ПОДВІЙНІ ФОСФАТИ ОДНО- ТА ТРИВАЛЕНТНИХ МЕТАЛІВ.

(02.00.01.-Неорганічна хімія)



**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук.

К И Ї В - 1997

ДВ 20.037

Дисертацією є рукопис.  
Робота виконана на кафедрі неорганічної хімії  
Київського університету імені Тараса Шевченка

- Науковий керівник** **Нагорний Павло Григорович**,  
кандидат хімічних наук, доцент  
кафедри неорганічної хімії Київського  
університету ім. Тараса Шевченка
- Науковий консультант** **Слободяник Микола Семенович**,  
доктор хімічних наук, професор  
кафедри неорганічної хімії Київського  
університету ім. Тараса Шевченка.
- Офіційні опоненти** **Присяжний Віталій Дем'янович**,  
чл. - кор. НАН України,  
доктор хімічних наук, професор,  
директор міжвідомчого відділення  
електрохімічної енергетики НАН України.  
**Іщенко Віра Миколаївна**,  
кандидат хімічних наук, доцент  
Українського державного університету  
харчових технологій.
- Провідна установа** **Інститут сорбції та проблем ендоекології**  
НАН України, м. Київ.

ЛНБ України ім. В. Стефаніка

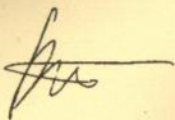


00737652 (U)

Захист дисетації відбудеться " 29 " грудня 1997 року о 15 год.  
30 хв. на засіданні спеціалізованої ради Д 26.001.03 при Київському  
університеті імені Тараса Шевченка (252033, Київ, вул. Володимирсь-  
ка, 62).

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Київського  
університету імені Тараса Шевченка,  
м. Київ, вул. Володимирська, 58.

Автореферат розісланий " 29 " 11 1997р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради  Горlach В. Ф.

### ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ.

**Актуальність теми.** Новий тип сполук - подвійні фосфати та фторфосфати лужних та полівалентних металів - мають цінні оптичні, п'єзо та сегнетоелектричні властивості, а також володіють підвищеною іонною провідністю. Комплекс таких властивостей, зумовлює перспективність цих речовин та постійний науковий інтерес до умов їх синтезу та одержання монокристалів. Розплави фосфатів та фосфато-фторидів лужних металів являються хорошим середовищем для одержання подвійних фосфатів такого типу.

Хімічна взаємодія в розплавлених фосфатних та фосфато-фторидних системах лужних металів, що містять оксиди хрому, заліза (III), а також індію, алюмінію та деяких інших металів, залишається малодослідженою, або майже не вивченою, що особливо стосується фторфосфатних систем. Вивчення особливостей кристалоутворення в розплавах фосфатів та фосфато-фторидів лужних металів, що містять вище згадані оксиди, а також встановлення областей існування подвійних фосфатів та фторфосфатів, їх будови, можливостей використання фосфатних розплавів для вирощування монокристалів цих сполук, являється актуальним завданням в галузі хімії подвійних фосфатів лужних та тривалентних металів. Виконана робота є продовженням систематичних досліджень розплавів фосфатів та фосфато-фторидів лужних та полівалентних металів, що проводяться на кафедрі неорганічної хімії Київського університету ім. Тараса Шевченка в відповідності з держбюджетною тематикою "Створення нових матеріалів на основі нецентросиметричних подвійних фосфатів" та "Синтез нецентросиметричних матриць фосфатного походження з особливими електрофізичними властивостями".

#### Мета і задачі дослідження.

1. Визначення особливостей взаємодії та вмісту оксидів тривалентних металів заліза, хрому, індію та алюмінію в фосфатних розплавах лужних металів в широкому інтервалі співвідношення  $M_2O : P_2O_5$ .
2. Встановлення областей існування, складу та будови сполук, одержаних в результаті взаємодії в розчинах-розплавах фосфатних систем.
3. Встановлення впливу фторид-іонів лужних металів на взаємодію та кристалоутворення в фосфатних розплавах.
4. Синтез та вирощування монокристалів сполук нового типу  $M^I M^{III} PO_4 F$  - аналогів КТР та інших фосфатів і фторфосфатів.

#### Наукова новизна одержаних результатів.

Вперше проведено систематичне дослідження взаємодії оксидів хрому, заліза (III), індію та алюмінію в розплавлених фосфатах та фосфа-

то-фторидах лужних металів в широкому діапазоні співвідношень  $M_2O:P_2O_5$ . Визначено вміст цих оксидів в рівноважних розплавах та встановлена залежність взаємодії від співвідношення  $M_2O-P_2O_5$ , температури і вихідної концентрації добавок фториду. Встановлено вплив MF на кристалоутворення. Запропоновано новий метод синтезу подвійних фосфатів та фторфосфатів. Встановлена структура нових фторфосфатів, проведені ІЧ-спектроскопічні дослідження, визначені температури плавлення та показники заломлення.

**Практичне значення одержаних результатів.** Визначено вміст оксидів хрому, заліза, алюмінію та індію (III) в розплавах фосфатів лужних металів, та встановлена її залежність від складу системи, температури. Досліджений хімізм процесу взаємодії оксидів хрому та заліза (III) в фосфатних та фторидо-фосфатних розплавах може бути використаний при прогнозуванні умов синтезу нових сполук. Досліджені процеси термолізу при введенні добавок фторидів лужних металів в розплав, що дає можливість використання фторидо-фосфатних розплавів як розчинників оксидів полівалентних металів та вирощування з таких розчин-розплавів монокристалів подвійних фосфатів та фторфосфатів. Вперше одержано ряд нових подвійних фосфатів та фторфосфатів, досліджена їх структура. Розроблені умови синтезу та вирощування монокристалів фторфосфатів лужних та полівалентних металів з розчин-розплавів, що можуть знайти практичне використання.

#### **На захист виносяться.**

1. Дані по залежності вмісту оксидів хрому, заліза (III), індію та алюмінію в розплавлених фосфатах та фторидо-фосфатах від співвідношення  $M_2O:P_2O_5$ , температури та вмісту MF.
2. Особливості утворення та області існування подвійних фосфатів та фторфосфатів в досліджуваних системах.
3. Склад вихідних сумішей та методика вирощування монокристалів подвійних фосфатів та фторфосфатів.
4. Особливості будови подвійних фосфатів та фторфосфатів одержаних вперше.

**Особистий внесок здобувача.** Автором запропоновано комплексний підхід до одержання подвійних фосфатів та фторфосфатів одно- та тривалентних металів з фосфатних розплавів, що містять фторид- іон.

**Апробація роботи.** Основні результати роботи були представлені в вигляді стендових доповідей на Всесоюзній конференції "Фосфати - 87", Ташкент, 1987 р., XII Українській республіканській конференції з неорганічної хімії, м. Алушта, 1989 р., та XV Українській конференції з не-

органічної хімії, м. Київ, 1996 р.

**Публікації.** Основний зміст роботи викладено в 7 статтях, 1 авторському та 4 тезах доповідей на наукових конференціях.

**Об'єм та структура дисертації.** Зміст дисертаційної роботи викладено на 178 сторінках машинопису, включаючи 30 таблиць, 42 рисунки та перелік літератури з 174 найменувань. Дисертація складається із вступу, 6 глав, висновків, списку цитованої літератури та додатку.

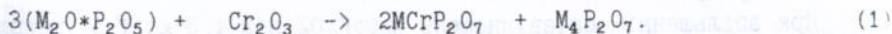
### ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ.

Розділ 1. Проведено критичний аналіз літературних даних по фосфатах та фторфосфатах лужних та полівалентних металів. В літературі описано досить мало прикладів, де розчин-розплави фосфатів та фторидо-фосфатів лужних металів використовуються як середовище для синтезу нових сполук, а подвійні фторфосфати в таких умовах взагалі не добувались.

Розділ 2. Методика експерименту полягала в ізотермічному насиченні фосфатних розплавів оксидами тривалентних металів. Одержання зразків в полікристалічному та монокристалічному стані забезпечувалось охолодженням гомогенних розплавів з різною швидкістю. Одержані подвійні фосфати досліджені хімічним рентгенофазовим, рентгеноструктурним, рентгенофлюоресцентним, кристалооптичним, ІЧ-спектроскопічним, термогравіметричним методами аналізу. Для деяких сполук зняті електронні спектри. Температури плавлення визначались за допомогою установки для визначення температур плавлення термостійких сполук.

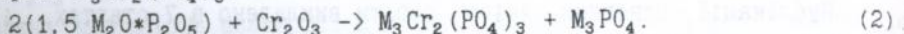
В розділі 3. Взаємодію  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в системах  $\text{M}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$ , де  $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ , вивчено в діапазоні мольних співвідношень  $\text{M}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  від 0,67 до 2,00. Розчинність  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  монотонно зростає зі збільшенням співвідношення  $\text{M}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  та дещо збільшується при підвищенні температури. Оксид хрому (III) краще розчиняється в розплавах фосфатів калію (до 8,00 мас.). Розплави з співвідношенням  $\text{K}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5 > 1,60$  при температурах нижче  $1000^\circ\text{C}$  починають загустівати і це ускладнює дослідження. Відмінність взаємодії в калійфосфатній системі від літій та натрійвмісної можна пояснити різною деполімеризуючою здатністю катіонів калію, натрію і літію по відношенню до поліфосфат-іонів в розплаві.

Для всіх трьох систем  $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Cr}_2\text{O}_3$  характерно утворення подвійних дифосфатів  $\text{MCrP}_2\text{O}_7$  в межах співвідношень  $\text{M}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  від 0,77 до 1,20, за схемою:

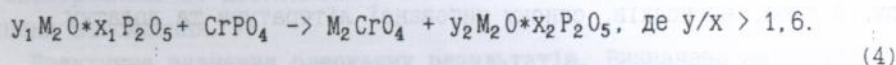
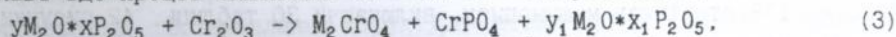


При співвідношенні  $\text{M}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5 = 1,20 - 1,60$  утворюються подвійні ор-

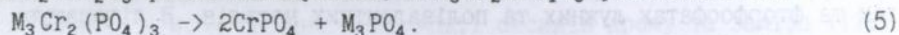
тофосфати  $M_3Cr_2(PO_4)_3$ :



При подальшому збільшенні співвідношення  $M_2O:P_2O_5$  вище 1,6. В розплаві іде процес окиснення  $Cr^{3+}$  до  $Cr^{6+}$  по рівнянню:

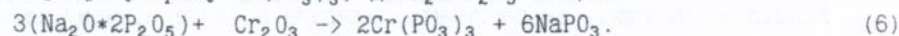


Внаслідок такої взаємодії розплав збагачується  $P_2O_5$ , співвідношення  $M_2O:P_2O_5$  різко зменшується, а  $M_3Cr_2(PO_4)_3$  розкладається:

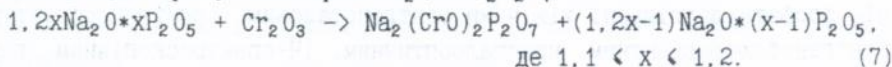


З пониженням температури процес окиснення  $Cr^{3+}$  послаблюється, а область існування  $M_3Cr_2(PO_4)_3$  розширюється.

Для натрій- та калійфосфатної системи характерно також утворення триметафосфату хрому  $Cr(PO_3)_3$ , де  $M_2O:P_2O_5 < 0,67$ :



З розплавів системи  $Na_2O-P_2O_5-Cr_2O_3$  в інтервалі співвідношень  $Na_2O:P_2O_5$  від 1,1 до 1,2 при  $1000-1050^\circ C$  виділено новий основний подвійний дифосфат хрому та натрію  $Na_2(CrO)_2P_2O_7$ .



В системі  $K_2O-P_2O_5-Cr_2O_3$  процес окиснення  $Cr^{3+}$  до  $Cr^{6+}$  починається при менших співвідношеннях ( $K_2O:P_2O_5 > 1,50$  при  $1050^\circ C$ ).

Розділ 4. Вивчено взаємодію в системі  $M_2O-P_2O_5-Fe_2O_3$ , де  $M-Li, Na, K$ , в діапазоні співвідношень  $M_2O:P_2O_5$  від 0,6 до 1,7 при температурах  $850-1000^\circ C$ .

Вміст  $Fe_2O_3$  в рівноважних рідких фазах натрій- та калійфосфатної системи при підвищенні температури та мольного співвідношення  $M_2O:P_2O_5$  значно зростає і досягає 29% мас. В натрійфосфатній системі ізотерма насичення має дві області, де вміст оксиду заліза падає зі зростанням співвідношення, а потім різко збільшується. В літійвмісній фосфатній системі оксид заліза (III) розчиняється гірше.

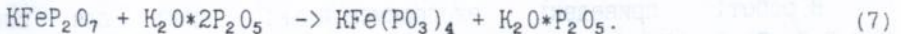
В результаті взаємодії  $Fe_2O_3$  з фосфатними розплавами виділено три сполуки, утворення яких характерно і для фосфатних систем з  $Cr_2O_3$ . Так при співвідношенні  $M_2O:P_2O_5$  від 0,67 до 1,2 утворюються подвійні дифосфати  $MFe_2P_2O_7$ , де  $M-Li, Na, K$ , які ізоструктурні відповідним дифосфатам хрому.

При збільшенні співвідношень  $M_2O:P_2O_5$  від 1,3 до 1,5 утворюються подвійні ортофосфати  $M_3Fe_2(PO_4)_3$ , де  $M-Li, K$ . Для  $Na_3Fe_2(PO_4)_3$  В

натрійфосфатній системі цей інтервал становить 1,2 - 1,4. Сполуки ізоструктурні відповідним подвійним ортофосфатам хрому і відносяться до відомого типу "NASIKON".

При співвідношеннях  $M_2O:P_2O_5 < 0,56$  в літійфосфатній системі утворюється тетраметафосфат  $LiFe(PO_3)_4$ , а в натрій- та калійфосфатних системах -  $FePO_4$ , який при тривалій витримці розплаву переходить в  $MFe(PO_3)_4$ .

В розплавах з  $K_2O-P_2O_5 > 1,5$  відбувається процес відновлення заліза (III) до заліза (II) ( $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ ), розплав набуває темного кольору і інші сполуки не утворюються. Збільшення температури, вмісту  $Fe_2O_3$  та часу взаємодії поглиблює процес відновлення заліза, в результаті чого відбувається деструкція поліфосфатного розплаву, що приводить до утворення значної кількості  $PO_4$ -іонів і розплав, з співвідношенням 0,67 - 1,00, кристалізується з утворенням  $K_3Fe_2(PO_4)_3$ . Подвійний дифосфат заліза та калію, область існування якого зміщується до співвідношень  $< 0,67$ , переходить при цьому в тетраметафосфат  $KFe(PO_3)_4$ :



На відміну від попередніх досліджень, для оксиду алюмінію встановлено протилежний характер розчинності. Вміст  $Al_2O_3$  в рівноважних фосфатних розплавах збільшується від калійфосфатної до літійфосфатної системи і досягає 30-35% мас. В системах  $M_2O - P_2O_5 - Al_2O_3$ , де  $M - Li, Na, K$  утворюються однотипні кристалічні фази: в області співвідношень 0,65 - 0,70 - триметафосфат алюмінію  $Al(PO_3)_3$ ; в інтервалі співвідношень  $M_2O:P_2O_5$  від 0,71 до 1,1 - дифосфати  $MAlP_2O_7$ , області існування яких розширюються від літійфосфатної до калійфосфатної системи. При  $M_2O:P_2O_5 - 1,4 - 1,2$  системи характеризуються утворенням  $M_3Al_2(PO_4)_3$ , а при співвідношеннях більших 1,55 мають схильність до склування.

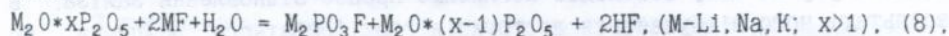
Розчинність  $In_2O_3$  в натрійфосфатній системі збільшується зі збільшенням співвідношення  $Na_2O:P_2O_5$  та температури і досягає 15% мас при  $1000^\circ C$ . В кристалічній фазі встановлено існування трьох сполук:  $NaInP_2O_7$  при співвідношенні  $Na_2O:P_2O_5 - 0,77 - 1,1$  (ізоструктурний  $NaFeP_2O_7$ );  $Na_3In_2(PO_4)_3$  в інтервалі співвідношень від 1,6 до 1,8 (ізоструктурний  $Na_3Fe_2(PO_4)_3$ ) та новий подвійний фосфат  $Na_7(InP_2O_7)_4PO_4$  в інтервалі співвідношень від 1,2 до 1,4 при температурі  $850^\circ C$ , будову якого встановлено за допомогою рентгеноструктурного аналізу.

Відомо, що добавка фторидів лужних металів в фосфатні суміші, сприяє підвищенню розчинності оксидів полівалентних металів в фосфат-

них розплавах, зменшенню в'язкості розплавів та зменшенню ступеня полімеризації поліфосфатних іонів.

Взаємодія оксидів хрому та заліза(III) з фторидо-фосфатними розплавами в ультрафосфатній області де  $M_2O:P_2O_5 < 1.0$  має ряд особливостей. Перш за все це стосується процесів термогідролізу фторидів лужних металів за рахунок води оточуючого середовища та кінцевих груп  $OH^-$  поліфосфатних аніонів.

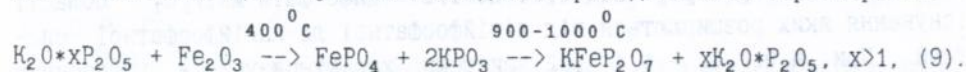
Проводячи досліди в певних режимах ( склад, температура, час) з допомогою хімічного та диференційно-термічного методів аналізу контролювали стан систем. Встановлено, що інтенсивність термогідролізу згідно схеми:



визначається в основному температурою процесу і менш залежить від співвідношення  $M_2O:P_2O_5$  в розплаві. Ступінь термогідролізу залежить від часу проведення процесу, кількості оксиду  $Me(III)$  та концентрації  $MeF$ , що містяться в системі.

В роботі приведені експериментальні дані для системи  $K_2O-P_2O_5-Fe_2O_3-KF$ , що досліджена в інтервалі температур  $700-1000^\circ C$ . Вихідними компонентами для приготування розплавів з співвідношенням  $M_2O:P_2O_5 < 1$  були  $KPO_3$ ,  $(NH_4)_2HPO_4$  та  $KF$ .

Після попереднього синтезу ультрафосфатних розплавів ( $700-900^\circ C$ ) в них вводились задані кількості оксиду заліза (III) та фториду калію. На основі результатів диференційно-термічного та рентгенофазового аналізів доведено, що в сумішах послідовно проходять такі перетворення:



Система  $K_2O-P_2O_5-KF$  без  $Fe_2O_3$  при  $900^\circ C$  протягом 5 годин втрачає близько 30% мас початкової кількості фторид-іону. Введення в такий розплав 25 % мас  $Fe_2O_3$  зменшує інтенсивність термогідролізу в 2,5 рази. Втрату фториду можна звести до мінімальної, якщо при додаванні його в фосфатний розплав понизити температуру розплаву на  $100-150^\circ C$ . Так, зниження температури процесу взаємодії до  $600-700^\circ C$  різко зменшує (в 4-6 раз) втрату фториду. При такій умові розплав можна витримувати декілька годин без помітної зміни співвідношення  $M_2O:P_2O_5$  і властивостей системи. Одержані результати вказують на можливість застосування фторидо-фосфатних розплавів для синтезу та вирощування монокристалів складних фосфатів.

Дослідження взаємодії фторидо-фосфатних розплавів з оксидами три-

валентних металів в широкому діапазоні співвідношень  $M_2O:P_2O_5$ ,  $M - Li, Na, K$ , проведено вперше.

Діапазон дослідження в системах  $M_2O-P_2O_5-Cr_2O_3-MF$  лежить в області співвідношень  $M_2O:P_2O_5$  від 0,5 до 1,6 при температурах 700- 850°C. Кількість MF в пробах досліджуваних систем змінювалась в межах від 10 до 30% мас.

Введення 10% мас фториду лужного металу в фосфатну систему приводить до зниження густини розплавів, підвищення вмісту оксидів в рівноважних розплавах ( $\approx$  в 2 рази) та зміни інтервалів утворення сполук, характерних для відповідних фосфатних систем.

В літійфторидо-фосфатній системі вміст  $Cr_2O_3$  в рівноважному розплаві зростає з підвищенням температури і менш суттєво залежить від концентрації LiF. В результаті взаємодії в кристалічних фазах інтервал існування подвійного ортофосфату  $Li_3Cr_2(PO_4)_3$  розширюється ( $Li_2O:P_2O_5$  від 1,1 до 1,5), а подвійного дифосфату  $LiCrP_2O_7$  звужується від 0,8 до 1,1. По мірі зменшення співвідношення  $Li_2O:P_2O_5$  в розплаві зафіксовано утворення ще двох кристалічних фаз з показниками заломлення  $Ng=1,591$ ,  $Np=1,536$  та  $Ng=1,750$ ,  $Np=1,737$ . Виділити в чистому вигляді ці сполуки не вдалось. При внесенні в розплав 15% мас LiF області утворення  $Li_3Cr_2(PO_4)_3$  та  $LiCrP_2O_7$  звужуються до 1,1-1,3 та 0,8-1,0 відповідно.

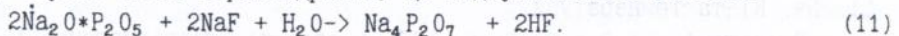
При співвідношенні  $Li_2O:P_2O_5 > 1,5$  та вмісту фториду понад 15% мас навіть при 850°C іде процес окиснення Cr (III) до Cr(VI), що призводить до руйнування кристалічної фази та збагачення розплаву іонами  $CrO_4^{2-}$ ,  $P_2O_7^{4-}$  і  $PO_4^{3-}$ . Отже в системі де  $Li_2O:P_2O_5 > 1$ , фторид-іон виконує в основному функцію деполімеризатора поліфосфатного розплаву.

Дослідження натрійфторфосфатної системи показало, що при постійному вмісті NaF підвищення температури мало впливає на розчинність  $Cr_2O_3$ . Більш значний вплив на розчинення оксиду створює підвищення вмісту фториду натрію, особливо для сумішей з співвідношенням  $Na_2O:P_2O_5 > 1$ .

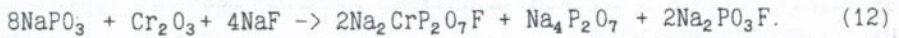
Добавка 20% мас фториду веде до деструкції фосфатного розплаву і впливає на кристалоутворення:



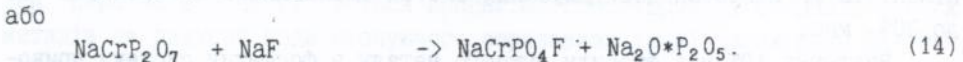
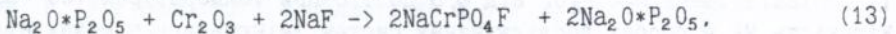
Цьому сприяє також термогідроліз, що відбувається в системі:



В результаті чого одержано ряд нових фторфосфатів різного складу. Так при співвідношенні  $Na_2O:P_2O_5$  близько 1 утворюється подвійний фторидофосфат:



В інтервалі  $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  від 1,1 до 0,83 та вмісті NaF до 20% мас одержано новий фторортофосфат  $\text{NaCrPO}_4\text{F}$ :



При зменшенні співвідношення  $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  від 0,83 до 0,625 і температурі  $850^\circ\text{C}$  виділено основну сіль  $\text{Na}_2(\text{CrO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ , а при  $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5 < 0,625$  -  $\text{NaCrP}_2\text{O}_7$ . Утворення  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  обмежено співвідношенням  $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  1,1-1,3. Для точок з  $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5 > 1,3$  іде процес окиснення Cr (III) до Cr (VI). Підвищення температури та концентрації фториду натрію посилює інтенсивність процесу окиснення та зміщує його в бік менших співвідношень  $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ , а інтервал існування  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  звужується.

При концентрації NaF близько 30% мас в твердих фазах системи утворюється три нові сполуки: при  $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5 \approx 1$  -  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ; в інтервалі  $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  від 0,77 до 0,625 -  $\text{NaCrPO}_4\text{F}$  ( $850^\circ\text{C}$ ) і при  $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5 < 0,625$  -  $\text{Na}_5\text{Cr}(\text{PO}_4)_2\text{F}_2$  ( $700^\circ\text{C}$ ).

Вплив KF на взаємодію в системі  $\text{K}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3$  вивчався для співвідношень  $\text{K}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  від 1,5 до 0,6 при  $700 - 800^\circ\text{C}$ . Введення в розплави 20% мас KF приводить до значного зниження в'язкості системи та підвищення вмісту  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в рівноважній фазі до 15% мас.

В кристалічній фазі при  $\text{K}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  від 1,2 до 1,5 утворюється  $\text{K}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  з домішкою  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , а в рідкій фазі з'являються хромат-іони (тобто відбувається окиснення  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ ).

В широкій області  $\text{K}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  від 0,8 до 0,56 утворюється  $\text{KCrPO}_4\text{F}$ . При зменшенні співвідношення  $\text{K}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  відбуваються процеси деполімеризації поліфосфатних розплавів та утворення ортофосфату хрому.

Вплив добавок фторидів лужних металів на взаємодію в системах  $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3$  вивчали в області температур  $650-800^\circ\text{C}$ . В зв'язку з відновленням Fe (III) до Fe(II), що має місце при  $\text{M}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5 > 1,2$ , дослідження системи обмежено співвідношенням  $\text{M}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  від 0,6 до 1,1. Вихідна концентрація MF складала 15, 20 та 25% мас. Розчинність  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  у всіх випадках різко зростає і суттєво залежить від вмісту MF (M = Li, Na, K) та температури.

В системі  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{LiF}$  в області співвідношень  $\text{Li}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  від 0,7 до 0,55 нами виділено та ідентифіковано дифосфат  $\text{LiFeP}_2\text{O}_7$ .

В системі  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{NaF}$  при  $700^\circ\text{C}$  одержано два фосфати:  $\text{NaFeP}_2\text{O}_7$  та  $\text{NaFePO}_4\text{F}$  в областях співвідношень  $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  - 1,2 - 0,9.

та 0,78 - 0,625, відповідно. В області співвідношень  $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  від 1,0 до 0,78 при температурі  $700^\circ\text{C}$  та вмісту  $\text{NaF}$ , рівному 25% мас. тверда фаза не утворюється. При  $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5 > 1,1$  та збільшенні вмісту  $\text{NaF}$  до 30% мас розчинність  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  різко зростає, а реакційні суміші стають склоподібними.

В системі  $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{KF}$  утворюється дві сполуки:  $\text{KFeP}_2\text{O}_7$  та структурний аналог  $\text{KTiPO}_4$ , вперше синтезований нами - фторфосфат  $\text{KFePO}_4\text{F}$  ( $\text{K}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  від 0,56 до 0,71). Розроблена методика вирощування його монокристалів.

При додаванні фторидів лужних металів до системи  $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3$ , де  $\text{M} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ , в більшості точок система склується з утворенням алюмофторфосфатних стекел. В області з співвідношенням  $\text{K}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  1,2 - 0,71 утворюється  $\text{KAlPO}_4\text{F}$ . Аналогічно в натрійфосфатній системі утворюється  $\text{NaAlPO}_4\text{F}$  при  $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  1,0-0,71. В літійфосфатній системі подібна сполука не одержана внаслідок склування розплаву.

При додаванні до розплавів системи, що містить  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MF}$  (15%) в області співвідношень  $\text{M}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  1,2-0,77 утворюються  $\text{MInPO}_4\text{F}$ ,  $\text{M} - \text{Na}, \text{K}$ , ізоструктурні відповідним  $\text{MFePO}_4\text{F}$ . В системі  $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{MF}$  в області  $\text{M}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5 - 0,71$  при вмісті 20% мас.  $\text{MF}$  утворюються  $\text{MGaPO}_4\text{F}$  ( $\text{M}-\text{Na}, \text{K}$ ).

В результаті проведених досліджень запропоновано новий спосіб синтезу сполук типу  $\text{M}^I\text{M}^{III}\text{FPO}_4$ , де  $\text{M}-\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ,  $\text{M} - \text{Cr}, \text{Fe(III)}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$  та інших подвійних фосфатів.

Синтезовані фосфати досліджено хімічним, рентгенофазовим, ІЧ-спектроскопічним методами аналізу. Всі вони мають високу термічну стійкість. Для них визначені температури плавлення та показники заломлення. Вперше одержані фторфосфати досліджені також рентгеноструктурним методом аналізу.

В подвійних фосфатах лужних металів та хрому або заліза (III), що містять фтор, останній входить до координаційних поліедрів хрому чи заліза, заміщуючи частину кисневих атомів.

Нами досліджена будова нових подвійних фторфосфатів  $\text{KCrPO}_4\text{F}$ ,  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ,  $\text{Na}_5\text{Cr}(\text{PO}_4)_2\text{F}_2$  та подвійного фосфату  $\text{Na}_7(\text{InP}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ .

Кристалічна ґратка  $\text{Na}_5\text{Cr}(\text{PO}_4)_2\text{F}_2$  (параметри структури приведено в табл. 1) побудована з октаедрів  $\text{CrO}_4\text{F}_2$ ,  $\text{NaO}_{6-n}\text{F}_n$  ( $n=0-3$ ) та тетраедрів  $\text{PO}_4$ . Її будову можна віднести до шаруватої. В площині  $[001]$  чітко виділяються шари, побудовані із октаедрів  $\text{CrO}_4\text{F}_2$  та тетраедрів  $\text{PO}_4$ , які поліедрами натрію об'єднані в сітці.

## Результати рентгеноструктурних досліджень подвійних фторфосфатів

Сполука	пр. гр.	a, А	b, А	c, А	V, А	Z
KCrPO <sub>4</sub> F,	Pc2 <sub>1</sub> n	6,366(1)	10,555(2)	12,776(2)	855,7	8
Na <sub>2</sub> CrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> F	R3c	8,531(4)	-	20,512(1)	-	-
Na <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ,	14mmm	6,634(1)	-	10,613(2)	467	2
Na <sub>5</sub> Cr(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	P <sub>3</sub>	10,576(3)	-	6,669(2)	646,0(3)	4
Na <sub>7</sub> (InP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> .	P42 <sub>1</sub> c	14,205(2)	-	6,130(10)	1334,4	2

Атом хрому в структурі займає одну кристалографічно незалежну позицію і знаходиться в деформованому октаедричному оточенні, утвореному чотирма кисневими атомами PO<sub>4</sub>-груп та двома кристалографічно незалежними атомами фтору, що знаходяться в транс-положенні на різних відстанях від центрального атому (рис. 1).

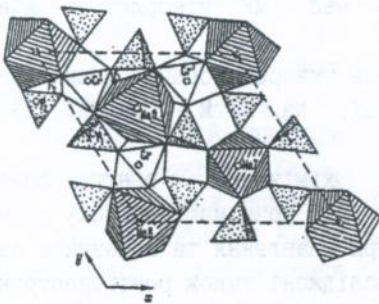


Рис. 1. Проекція структури Na<sub>5</sub>Cr(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>2</sub> на площину[001]

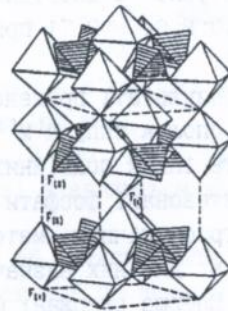


Рис. 2. Каркас структури Na<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub>.

Атоми фосфору в структурі займають дві кристалографічно незалежні позиції і знаходяться в дещо деформованому тетраедричному оточенні кисневих атомів. Октаедри лужного металу приймають участь в утворенні каркасу структури. Атоми натрію можна розділити на чотири сорти: такі що мають чисто кисневе оточення, та атоми, в оточенні яких знаходиться один, два або три атоми фтору. В елементарній комірці Na<sub>5</sub>Cr(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>2</sub>

атоми натрію займають дев'ять кристалографічно незалежних позицій, що мають різну ступінь заповнення. Із октаедрів  $\text{NaO}_6$  формуються канали в структурі, що проходять вздовж осі z. Слід відмітити наявність пустот між шарами, що не заповнені атомами натрію. Наявність каналів вздовж осі z та пустот між шарами, може зумовлювати підвищену іонну провідність фторфосфату.

Кристалічна ґратка  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  побудована із координаційних поліедрів хрому, що являють собою деформовані октаедри, в екваторіальній площині яких розташовані чотири атоми кисню фосфат-аніону, а аксиальні вершини зайняті атомами фтору. Атом хрому виходить із площини, утвореної атомами кисню на 0,22А. Октаедри  $\text{CrO}_4\text{F}_2$  об'єднуються через загальну вершину атомом F(1) в центросиметричні "димери" (мал.2), при цьому відстань Cr-F виявляється дещо подовженою порівняно з такою для кінцевого фторид-іону. Здвоєні октаедри по черзі з парю фосфатних тетраедрів утворюють шари з комірчатою восьмигранною структурою, орієнтовані перпендикулярно осі c кристалу. Шари розташовані таким чином, що кожен послідовний зв'язаний з попереднім трансляцією по  $1/2, 1/2, 1/2$ . Через атоми кисню  $\text{PO}_4$ -груп шари об'єднуються в каркас. Внаслідок потрібного розупорядкування атоми натрію мають три схеми координації. Фосфат-іон в структурі - дещо деформований. При рівності всіх відстаней P-O кути O-P-O мають значення 105,0 та 111,7°.

Структура  $\text{KCrPO}_4\text{F}$  - каркасного типу. Її скелет побудований з октаедрів  $\text{CrO}_4\text{F}_2$  та тетраедрів  $\text{PO}_4$ . Сполука ізоструктурна подвійному ортофосфату  $\text{KTiPO}_4$  (КТР).

Атоми хрому, утворюючи октаедри  $\text{CrO}_4\text{F}_2$ , займають в структурі дві кристалографічно нееквівалентні позиції. Октаедри  $\text{CrO}_4\text{F}_2$  частково деформовані, про що свідчать кути F(1)-Cr(1)-F(2) та F(2)-Cr(2)-F(1), які відповідно рівні 177,3(2) та 88,9(3)°. Октаедри  $\text{CrO}_4\text{F}_2$  в структурі утворюють зігнутий ланцюжок, що проходить вздовж вісі b, зв'язуючись через вершинні атоми фтору, які характеризуються вкороченими порівняно з останніми зв'язками Cr-F.

Зв'язки Cr-F в структурі  $\text{KCrPO}_4\text{F}$  дещо більші, ніж відповідні зв'язки Ti-O в структурі КТР (відповідно 1,718 та 1,748 А), що засвідчує про меншу деформацію октаедра  $\text{CrO}_4\text{F}_2$  порівняно з  $\text{TiO}_6$  октаедром КТР. Через елементарну комірку проходять два таких ланцюжки зв'язаних октаедрів, що характеризуються кутами Cr-F-Cr 130,3(3) та 130,9(3)°. Тетраедри  $\text{PO}_4$  та октаедри  $\text{CrO}_4\text{F}_2$  в структурі  $\text{KCrPO}_4\text{F}$ , чергуючись через один, об'єднуються в ланцюжки  $\text{CrO}_4\text{F}_2$ - $\text{PO}_4$  двох типів, які проходять в двох взаємно перпендикулярних напрямках, формуючи, таким чином, каркас

структури. Наявність ланцюжка зв'язаних октаедрів та каналів для атомів калію, таких же як і в КТР, дає можливість передбачити наявність в досліджуваній сполуці підвищену іонну провідність та нелінійно-оптичні властивості (рис.3).

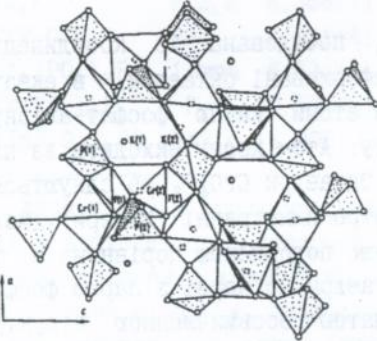


Рис.3. Проекція структури  $\text{KCrPO}_4\text{F}$  на площину  $[101]$ .

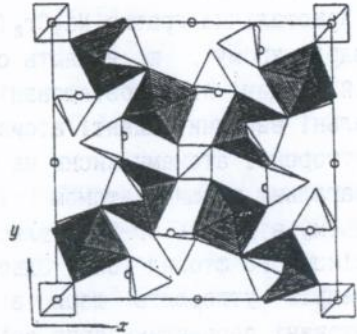


Рис.4. Проекція структури  $\text{Na}_7(\text{InP}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$   $[001]$ .

Рентгенограма синтезованого нами  $\text{Na}_2\text{CrP}_2\text{O}_7\text{F}$  індексується в ромбічній сингонії ( пр.гр.  $R3c$ ). Сполука є ізоструктурною відомому подвійному фосфату  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ . В її архітектурі присутні стовпчики ізольованих октаедрів  $\text{CrO}_4\text{F}_2$ , що об'єднуються між собою за допомогою груп  $\text{P}_2\text{O}_7$ .

Подвійний фосфат натрію-індію  $\text{Na}_7(\text{InP}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$  належить до тетрагональної сингонії (параметри приведені в табл.1). Досліджена структура є каркасною. В основі каркасу лежать октаедри  $\text{InO}_6$  та тетраедри  $\text{PO}_4$ , ізольовані та з'єднані через одну із вершин. Каркас структури побудований з фрагментів  $[\text{In}(\text{P}_2\text{O}_7)]$  (рис.4). Чотири такі фрагменти, через атоми кисню  $\text{InO}_6$  октаедрів об'єднуються навколо атому фосфору  $\text{P}(1)$ , що розміщений в центрі площини  $xy$ . Атом фосфору  $\text{P}(1)$  має майже правильне тетраедричне оточення. Атом індію має спотворене октаедричне оточення. Октаедри  $\text{InO}_6$  зв'язані в пари через атом  $\text{O}(4)$ . Дифосфатна група утворена атомами фосфору  $\text{P}(2)$  та  $\text{P}(3)$ , які з'єднані через атом  $\text{O}(5)$ . Спотворений тетраедр  $\text{P}(2)\text{O}_4$  має одне спільне ребро з октаедром  $\text{InO}_6 - \text{O}(3) - \text{O}(4)$ ; інший тетраедр  $\text{P}(3)\text{O}_4$ , зв'язує між собою пара октаедрів  $\text{InO}_6$ , утворюючи таким чином, жорстку конструкцію.

Структурні одиниці  $[\text{In}(\text{P}_2\text{O}_7)\text{PO}_4]$  упаковані колонками вздовж осі

с. з'єднуються вершинами  $P_2O_7$  груп в просторовий каркас.

Атоми натрію займають в каркасі структури три незалежні позиції, і характеризуються різним кисневим оточенням.

Досліджена сполука відрізняється від подібних сполук заліза та хрому (III) розміщенням атомів Na в кристалічній ґратці.

### ВИСНОВКИ

1. Досліджена взаємодія та розчинність оксидів Cr, Fe(III), Al та In в розплавлених фосфатних системах  $M^I_2O - P_2O_5$ ,  $M^I - Li, Na, K$ , в діапазоні співвідношень  $M^I_2O:P_2O_5$  від 0,5 до 2 та температурах 850 - 1050°C.

2. Вміст оксидів заліза, хрому, та індію зростає в ряду солей  $Li \rightarrow Na \rightarrow K$ , а оксиду алюмінію змінюється в протилежному напрямку. Системи  $M^I_2O - P_2O_5 - Al_2O_3$  характеризуються підвищеною здатністю до склоутворення.

3. Встановлено кристалоутворення  $M^I M^{III} P_2O_7$ ,  $M^I_3 M_2^{III} (PO_4)_3$ ,  $M^I M^{III} (PO_3)_4$  та деяких інших подвійних фосфатів. Показано, що основним фактором, що визначає склад сполук, є мольне співвідношення  $M_2O:P_2O_5$  в реакційній суміші.

4. Показано, що добавки невеликих кількостей фторидів лужних металів відіграють роль деполімеризатора і різко збільшують вміст оксидів в рідких фазах систем, а також можуть бути використані для корекції складу та структури фосфатного розплаву для подальшого одержання фторфосфатів.

5. Досліджені закономірності процесу термогідролізу в розплавлених фторфосфатних системах і показана практична можливість їх використання для синтезу подвійних фторфосфатів.

6. Введення фторид-іону в фосфатні системи приводить до утворення подвійних фторфосфатів:  $M^I M^{III} PO_4 F$  ( $M^I - Li, Na, K$ ;  $M^{III} - Cr, Fe, In, Al, Ga$ );  $Na_2 CrP_2O_7 F$ ,  $Na_3 Cr_2 (PO_4)_2 F_3$ ,  $Na_5 Cr (PO_4)_2 F_2$ .

7. Запропоновано метод синтезу та розроблені методики вирощування монокристалів подвійних фосфатів та фторфосфатів.

8. Досліджено структури нових подвійних фторфосфатів хрому та лужних металів:  $Na_3 Cr_2 (PO_4)_2 F_3$ ,  $Na_2 CrP_2O_7 F$ ,  $Na_5 Cr (PO_4)_2 F_2$ ,  $KCrPO_4 F$ , а також подвійного фосфату  $Na_7 (InP_2O_7)_4 PO_4$ .

## Список публікацій.

1. Скопенко В.В., Слободяник Н.С., Нагорный П.Г., Корниенко З.И. Синтез фторофосфатов щелочных металлов и хрома (III) // Докл. АН УССР, - 1987. - сер. Б, № 9. - С.47-48.
2. Слободяник Н.С., Нагорный П.Г., Корниенко З.И. Взаимодействие и растворимость оксидов железа III и хрома III в расплаве  $K_2O-P_2O_5-KF$  // Укр. хим. журн. - 1989, - Т. 54, № 11. - С.1123-1127.
3. Слободяник Н.С., Нагорный П.Г., Корниенко З.И., Капшук А.А., Миткевич В.В. Синтез и строение кристаллов фторфосфата  $Na_3Cr_2(PO_4)_2F_3$  // Журн. неорг. хим. - 1989. - Т. 34, №10. - С.2473-2475.
4. Нагорный П.Г., Капшук А.А., Корниенко З.И., Миткевич В.В., Третьяк С.М. Синтез и структура нового фторфосфата  $Na_5Cr(PO_4)_2F_2$  // Журн. неорг. химии. - 1990. - Т. 35, № 4. - С.839-842.
5. Слободяник Н.С., Нагорный П.Г., Корниенко З.И. Кристаллическая структура фторфосфата  $KCrPO_4F$  // Журн. неорг. химии. - 1991. - Т. 36, № 6. - С.1390-1392.
6. Слободяник Н.С., Нагорный П.Г., Корниенко З.И. О взаимодействии в системах  $Li_2O-P_2O_5-(Fe_2O_3)-Cr_2O_3$  // Укр. хим. журн. - 1992. - Т. 58, № 3. - С. 212 - 216.
7. А.С. СССР 1385652 МКИ 4С30В 11/02, 29/14. Способ получения монофторфосфата калия и железа / Слободяник Н.С., Скопенко В.В., Нагорный П.Г., Корниенко З.И. (СССР) 4082145/31-26; Заявлено 5.05.86; Опубл. 27.02.87. - 2 с.
8. Слободяник Н.С., Нагорный П.Г., Корниенко З.И. Влияние фторида натрия на взаимодействие в системе  $Na_2O-P_2O_5-Fe_2O_3$  // Труды XII Респ. конф. по неорг. химии. - Том 1. - Симферополь, 1989. - С.175.
9. Слободяник Н.С., Нагорный П.Г., Корниенко З.И. О взаимодействии в расплавленных фосфатах и фосфатофторидных системах, содержащих оксид хрома // Труды Всес. конф. "Фосфаты-87". - Том 2, - Ташкент. - 1987. - С.312.
10. Слободяник Н.С., Нагорный П.Г. Фосфаты железа и хрома  $KM^{11}PO_4F$  Там же, С.313
11. Корниенко З.И. Термоліз розплавів фосфатів лужних металів, що містять оксиди хрому та заліза (III) // Труды XV Укр. конф. з неорг. хімії. - Том 1. - Київ, 1996. - С.189.

**Корниенко З.І.** Подвійні фосфати одно- та тривалентних металів. Рукопис. Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01. неорганічна хімія. Київський університет ім. Тараса Шевченка, Київ, 1997.

Дисертацію присвячено питанням вивчення особливостей взаємодії оксидів хрому, заліза, індію та алюмінію (III) в розплавлених фосфатах  $M^I_2O-P_2O_5$  ( $M^I - Li, Na, K$ ) і умов фазоутворення в цих системах. В роботі вивчено вплив добавок відповідних фторидів лужних металів на розчинність  $M^{III}_2O_3$  та утворення кристалічних фаз. Запропоновано метод синтезу подвійних фосфатів та фторфосфатів. Одержано новий тип сполук - подвійні фторфосфати лужних та 3-d(p) - металів. Виконано рентгеноструктурний аналіз  $Na_3Cr_2(PO_4)_2F_3$ ,  $Na_5Cr(PO_4)_2F_2$ ,  $KCrPO_4F$ ,  $Na_7(InP_2O_7)_4PO_4$ . Розроблені методики вирощування монокристалів подвійних фосфатів та фторфосфатів лужних та тривалентних металів складу:  $M^I M^{III} PO_4$ , де  $M - Li, Na, K$ ;  $M^{III} - Cr, Fe, In, Al, Ga$ . **Ключові слова:** Подвійні фосфати, фторфосфати, розчинність, оксиди, хром, залізо, алюміній, індій, структура, синтез, монокристали.

**Корниенко З.И.** Двойные фосфаты одно- и трехвалентных металлов. Рукопись. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 неорганическая химия. Киевский университет им. Тараса Шевченко, Киев, 1997.

Диссертация посвящена вопросам изучения особенностей взаимодействия оксидов хрома, железа (III), индия и алюминия в расплавленных фосфатах  $M_2O-P_2O_5$  ( $M - Li, Na, K$ ) и условий фазообразования в этих системах. В работе изучено влияние соответствующих фторидов щелочных металлов на растворимость  $M^{III}_2O_3$  и образование кристаллических фаз. Предложен способ синтеза двойных фосфатов и фторфосфатов. Получен новый тип соединений - двойные фторфосфаты щелочных и 3-d(p) - металлов. Проведен рентгеноструктурный анализ  $KCrPO_4F$ ,  $Na_3Cr_2(PO_4)_2F_3$ ,  $Na_5Cr(PO_4)_2F_2$ ,  $Na_7(InP_2O_7)_4PO_4$ . Разработаны методики выращивания монокристаллов двойных фосфатов и фторфосфатов щелочных и трехвалентных металлов состава -  $M^I M^{III} PO_4$ ,  $M^I - Li, Na, K$ ,  $M^{III} - Cr, Fe (III), Al, Ga, In$ . **Ключевые слова:** Двойные фосфаты, фторфосфаты, растворимость, оксиды, хром, железо, алюминий, индий, структура, синтез, монокристаллы.

**Kornienko Z.I.** Double phosphates of mono- and trivalent metals. Manuscript. Thesis for a candidate's degree by speciality 02.00.01 - inorganic chemistry. - Kyiv Taras Shevchenko University, Kyiv, 1997.

The thesis is devoted to the problems of research of chromium, ferrous (III), indium and aluminium oxides interaction in the molten phosphate systems  $M_2O-P_2O_5$  (M - Li, Na, K) and conditions of phase-creation. There was investigated the influence of MF intercalations over the solubility of  $M_2O$  and the formation of crystal phases. The method of synthesis of double phosphates and fluorine phosphates was proposed. A new type of compounds - double fluorine phosphates of alkaline and 3-d (p) - metals  $M^I M^{III} FPO_4$  was obtained. The structure of  $KCrPO_4 F$ ,  $Na_3 Cr_2 (PO_4)_2 F_3$ ,  $Na_5 Cr (PO_4)_2 F_2$ ,  $Na_7 (InP_2 O_7)_4 PO_4$  was determined. The synthesis conditions for monocrystals growth of double phosphates and fluorine phosphates of alkaline and 3-d metals  $M^I M^{III} PO_4 F$  (M<sup>I</sup> - Li, Na, K; M<sup>III</sup> - Cr, Fe, In, Al, Ga) were elaborated.

**Keywords:** double phosphates, fluorine, solubility, oxides, ferrous, aluminium, indium, structure, synthesis, monocrystals.

---

Підписано до друку 26.11.97р. Формат 60х90/16.  
Ум. друк. арк.1.0, Обл.-вид. арк. 0,8.  
Наклад 100. Зам. 314

---

Відділ оперативної поліграфії  
Центру Міжнародної освіти  
227-12-75, 227-37-86

430983

AB 39037

**AB 39037**