

УДК 546.185

 М.С. Слободяник, П.Г. Нагорний, З.І. Корнієнко, Р.С. Бойко, О.П. Іваненко,  
 І.В. Затовський, І.В. Огородник

**КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ПОДВІЙНОГО ДИФОСФАТУ НАТРІЮ ТА ІНДІЮ  
 І ТВЕРДІ РОЗЧИНИ НА ЙОГО ОСНОВІ**

Методом спонтанної кристалізації з розчинів–розплавів  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{In}_2\text{O}_3$  синтезовано сполуку  $\text{NaInP}_2\text{O}_7$  і вивчено її кристалічну структуру. Одержано ряд твердих розчинів на основі  $\text{M}^{\text{I}}\text{In}_x\text{M}^{\text{III}}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$  ( $\text{M}^{\text{I}} - \text{Li, Na, K}$ ;  $\text{M}^{\text{III}} - \text{Fe, Cr, Mn}$ ), встановлено їх склад та межі гомогенності. Досліджено йонну провідність твердих розчинів  $\text{Na}^{\text{I}}\text{In}_x\text{Mn}^{\text{III}}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$ .

Останнім часом синтезована значна кількість складних фосфатів, серед яких подвійні дифосфати лужних та тривалентних металів  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{P}_2\text{O}_7$ , де  $\text{M}^{\text{I}} - \text{Li, Na, K}$ , а  $\text{M}^{\text{III}} - \text{Fe, Cr, Al, Ga, In}$ , що є перспективними неорганічними матеріалами з цінними електрофізичними та оптичними властивостями. Як частково встановлено в 80–90 роках [1, 2], вони кристалізуються в декількох структурних типах. Але детально структури більшості з них не вивчалися. Особливо це відноситься до подвійних дифосфатів лужних металів та індію. Крім того, тверді розчини на основі кристалічної матриці  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{P}_2\text{O}_7$ , де  $\text{M}^{\text{I}} - \text{Li, Na, K}$ ;  $\text{M}^{\text{III}} - \text{Fe, Cr, Al, Ga, In}$ , практично не досліджені.

У зв'язку з цим метою нашої роботи було

дослідити кристалічну будову подвійного дифосфату натрію та індію і утворення твердих розчинів на його основі.

Попередні дослідження взаємодії оксиду індію (III) з розчинами–розплавами фосфатних систем  $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$  ( $\text{M} - \text{Li, Na, K}$ ) вказують на утворення в них сполук із загальною формулою  $\text{MInP}_2\text{O}_7$  [3, 4]. Дані сполуки утворюються в широкому інтервалі мольних співвідношень  $\text{M}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$  від 0.70 до 1.40, зокрема, подвійні дифосфати індію можна отримати при взаємодії метафосфатів лужних металів з оксидом індію (III).

Монокристалічні зразки сполуки  $\text{NaInP}_2\text{O}_7$  отримували методом спонтанної кристалізації із

Т а б л и ц я 1

**Координати та теплові параметри атомів у структурі  $\text{NaInP}_2\text{O}_7$** 

Атом	x	y	z	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
In (1)	1.25610	-0.00482	0.25005	0.00979	0.00582	0.00929	0.00027	0.00522	0.00058
Na (1)	0.71640	0.01939	0.21140	0.02455	0.02848	0.03676	0.00336	0.02019	0.01246
O (1)	0.82444	0.36953	0.09858	0.02560	0.01518	0.01778	0.00616	0.01542	0.00032
O (2)	0.81867	0.22168	-0.12243	0.02002	0.00877	0.01050	0.00040	0.00318	-0.00097
O (3)	1.30367	0.20964	0.38737	0.02335	0.00866	0.01023	-0.00091	0.00844	-0.00168
O (4)	1.37413	0.10994	0.10418	0.01709	0.00942	0.01420	0.00147	0.01047	0.00400
O (5)	1.54110	-0.08958	0.35541	0.01100	0.01415	0.01633	0.00311	0.00620	0.00314
O (6)	1.12740	0.33505	0.06176	0.01065	0.00873	0.02117	-0.00092	0.00800	0.00046
O (7)	0.97299	0.08922	0.12858	0.01291	0.00753	0.01483	0.00020	0.00658	0.00336
P (1)	0.67301	-0.21592	0.45345	0.00935	0.00639	0.00974	0.00081	0.00497	-0.00081
P (2)	0.92596	0.24736	0.04024	0.00872	0.00605	0.00809	0.00050	0.00451	-0.00048

 © М.С. Слободяник, П.Г. Нагорний, З.І. Корнієнко, Р.С. Бойко, О.П. Іваненко,  
 І.В. Затовський, І.В. Огородник, 2006

розчину–розплаву системи  $\text{Na}_2\text{O}–\text{P}_2\text{O}_5–\text{In}_2\text{O}_3$  при повільному охолодженні. Шихту з співвідношенням  $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1.00$ , що містила 7.00 % мас. оксиду індію (III), перетирали в агатовій ступці, поміщали у платиновий тигель, плавилі при  $1100^\circ\text{C}$  та витримували при цій температурі протягом кількох годин до повної гомогенізації розчину–розплаву. Після цього розплав охолоджували до  $850^\circ\text{C}$  із швидкістю 2 град/год та відмивали кристалічну фазу, що утворилась, від залишків розплаву.

Для рентгеноструктурних досліджень було відібрано прозорий кристал гольчатої форми з лінійними розмірами  $0.2 \times 0.1 \times 0.1$  мм. Експеримент проведено на дифрактометрі Enraf Nonius CAD4 Express ( $2.0 < \theta < 28.0^\circ$ ,  $\text{MoK}_\alpha$ -випромінювання, графітовий монохроматор,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , в межах  $-9 \leq h \leq 9$ ,  $0 \leq k \leq 10$ ,  $-12 \leq l \leq 12$ ) при  $20^\circ\text{C}$ . Всього одержано 2614 рефлексів, з яких 1206 є незалежними ( $R_{\text{int}} = 0.0305$ ). Структура розшифрована прямим методом, параметри уточнені повнометричним методом найменших квадратів у анізотропному наближенні з використанням програми SHELXL-93 [5]. Заключні фактори розбіжності склали  $R = 0.0296$  та  $R_w = 0.0552$ ,  $G.O.F. - \text{on-F}^2 = 1.010$ , що базуються на 984 незалежних відбиттях з  $F_0 > 4\text{sig}(F_0)$  (максимум залишкової електронної густини  $1.14$  та  $-0.82 \text{ e/\AA}^3$ ). Полозиці та теплові параметри атомів наведено у табл. 1, а міжатомні відстані в координаційних багатогранниках та деякі їх геометричні параметри — у табл. 2.

Подвійний дифосфат  $\text{NaInP}_2\text{O}_7$  належить до моноклінної сингонії, просторова група  $P2_1/c$ , параметри елементарної комірки:  $a = 7.483(10)$ ;

Т а б л и ц я 2

Основні довжини зв'язків та значення кутів у координаційних полідрах у структурі  $\text{NaInP}_2\text{O}_7$

Зв'язок	Довжина, $\text{\AA}$	Кут	Градус
In (1)—O (1)	2.072 (4)	O(1)—In(1)—O(3)	88.79 (0)
In (1)—O (2)	2.120 (3)	O(1)—In(1)—O(2)	85.76 (0)
In (1)—O (3)	2.157 (2)	O(1)—In(1)—O(5)	89.95 (0)
In (1)—O (4)	2.158 (5)	O(1)—In(1)—O(7)	94.76 (0)
In (1)—O (5)	2.107 (10)	O(1)—In(1)—O(4)	172.79 (0)
In (1)—O (7)	2.145 (11)	O(2)—In(1)—O(3)	173.22 (0)
Na (1)—O (2)	2.604 (4)	O(2)—In(1)—O(5)	90.50 (0)
Na (1)—O (3)	2.694 (1)	O(2)—Na(1)—O(3)	162.16 (0)
Na (1)—O (4)	2.488 (10)	O(2)—Na(1)—O(4)	92.11 (0)
Na (1)—O (5)	2.430 (7)	O(2)—Na(1)—O(5)	91.68 (0)
Na (1)—O (6)	2.575 (9)	O(2)—Na(1)—O(6)	90.16 (0)
Na (1)—O (7)	2.418 (6)	O(2)—Na(1)—O(7)	86.28 (0)
P (1)—O (3)	1.506 (2)	O(6)—P(1)—O(4)	107.49 (0)
P (1)—O (4)	1.523 (1)	O(6)—P(1)—O(3)	109.72 (1)
P (1)—O (5)	1.500 (6)	O(6)—P(1)—O(5)	99.92 (1)
P (1)—O (6)	1.611 (1)	O(6)—P(2)—O(1)	103.81 (1)
P (2)—O (1)	1.493 (3)	O(6)—P(2)—O(2)	107.49 (0)
P (2)—O (2)	1.507 (8)	O(6)—P(2)—O(7)	107.37 (0)
P (2)—O (6)	1.610 (2)	P(1)—O(6)—P(2)	136.73 (1)
P (2)—O (7)	1.521 (2)		

$b = 8.1694(10)$ ;  $c = 9.8112(10) \text{ \AA}$ ;  $\beta = 112.08(1)^\circ$ ;  $Z = 4$ ;  $V = 555.78(226) \text{ \AA}^3$ ;  $\rho_{\text{роз}} = 3.726 \text{ г/см}^3$ . Дана сполука є ізоструктурною до подвійних дифосфатів загального складу  $\text{NaM}^{\text{III}}\text{P}_2\text{O}_7$  ( $\text{M}^{\text{III}}$  — Al, Ti, V, Cr, Fe, Mo) [6—11].

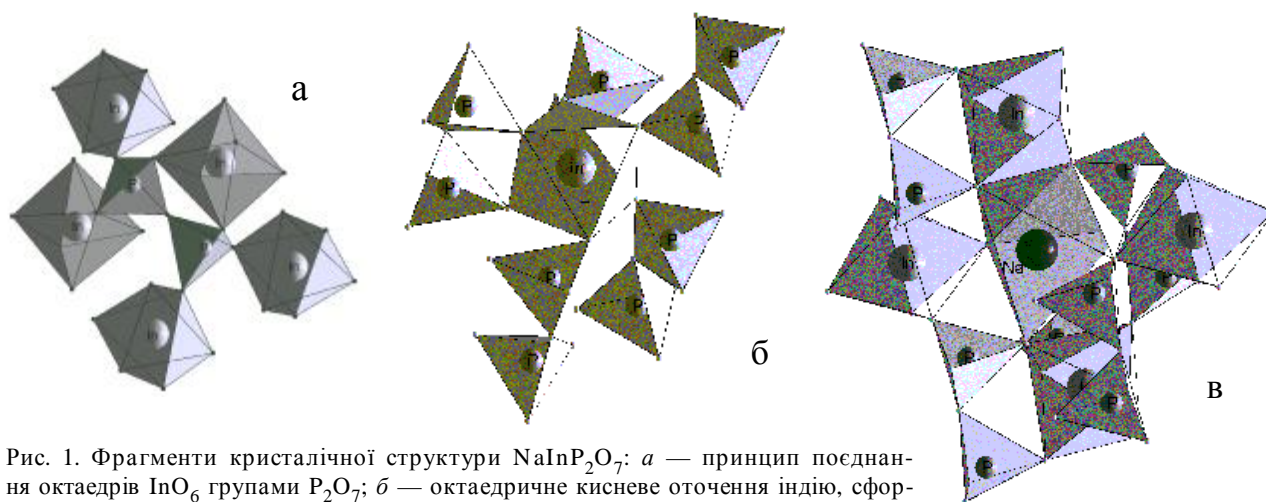


Рис. 1. Фрагменти кристалічної структури  $\text{NaInP}_2\text{O}_7$ : а — принцип поєднання октаєдрів  $\text{InO}_6$  групами  $\text{P}_2\text{O}_7$ ; б — октаєдричне кисневе оточення індію, сформоване п'ятьма групами  $\text{P}_2\text{O}_7$ ; в — принцип формування координаційного оточення атомів натрію.

Тривимірний кристалічний каркас  $\text{NaInP}_2\text{O}_7$  побудовано при поєднанні через загальні кисневі вершини досить правильних октаєдрів  $[\text{InO}_6]$  та дифосфатних  $\text{P}_2\text{O}_7$ -груп. Кожний дифосфатний аніон бідентатно координовано до одного з атомів індію та монодентатно — до чотирьох інших (рис. 1, а). В свою чергу октаєдричне кисневе оточення індію сформовано п'ятьма аніонами  $\text{P}_2\text{O}_7$  (рис. 1, б). Кисневий поліедр індію є практично правильним октаєдром з відстанями  $\text{In}-\text{O}$  в межах 2.072—2.158 Å (табл. 2). Тетраедри  $\text{PO}_4$  дещо деформовані та мають три зв'язки  $\text{P}-\text{O}$  з відстанями 1.493—1.523 Å і один подовжений зв'язок  $\text{P}-\text{O}$  1.610 Å, через який здійснюється поєднання фосфатних тетраєдрів у дифосфатну групу. Містковий кут  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$  становить  $136.73(1)^\circ$ , а кути  $\text{O}-\text{P}-\text{O}$  у тетраєдрах  $\text{PO}_4$  змінюються у межах  $99.92(1)$ — $107.49(0)^\circ$ . Така геометрія є характерною для дифосфатного аніону.

Атоми натрію знаходяться в спотвореному октаєдричному кисневому оточенні, яке сформоване двома ребрами поєднаних через кисень полієдрів  $\text{InO}_6$  і  $\text{PO}_4$  та трьома спільними кисневими вершинами для октаєдрів  $\text{InO}_6$  і тетраєдрів  $\text{PO}_4$  (рис. 1, в). Координаційним поліедром натрію є викривлений в значній мірі октаєдр з довжинами зв'язків  $\text{Na}-\text{O}$  в межах 2.694 (1)—2.418 (6) Å.

Кисневі октаєдри індію та натрію утворюють нескінченні 2D-сітки паралельно площині *ab*, в яких полієдри натрію та індію чергуються в шаховому порядку. Сітки зв'язані між собою групами  $\text{P}_2\text{O}_7$  у тривимірний кристалічний каркас (рис. 2).

Проводячи ізовалентне заміщення індію (йонний радіус — 0,92 Å) на йони з меншими радіусами ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  — 0.64, 0.67, 0.70 Å відповідно), можна чекати ще більшої деформації октаєдрів  $\text{InO}_6$  і відповідно появи в каркасі структури каналів, які забезпечували б підвищену рухливість йонів лужного металу.

Відомо, що фізичні властивості твердих розчинів залежать від кристалічної будови та хімічного складу цих сполук. Нами було досліджено утворення твердих розчинів  $\text{M}^{\text{I}}\text{In}_x\text{M}^{\text{III}}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$ , де  $\text{M}^{\text{I}}$  — Li, Na, K;  $\text{M}^{\text{III}}$  — Fe, Cr, Mn із розплавів складних фосфатних систем  $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{In}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3$  у температурному діапазоні від 600 до

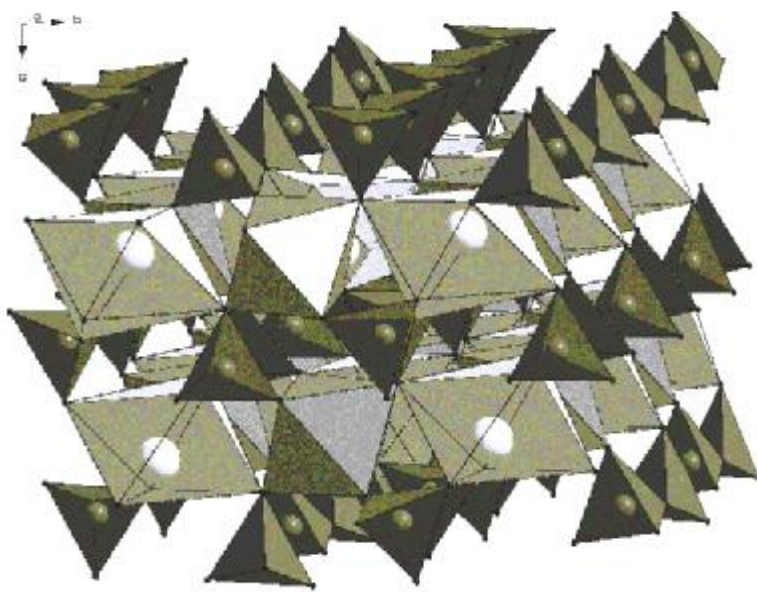


Рис. 2. Тривимірний кристалічний каркас подвійного дифосфату  $\text{NaInP}_2\text{O}_7$ .

1000 °C при сумарній кількості оксидів тривалентних металів 10.00—15.00 % мас.

Синтез твердих розчинів проводили методом спонтанної кристалізації з розчин-розплавів фосфатних систем при повільному охолодженні у вузьких температурних інтервалах (~50 °C) в межах від 1000 до 600 °C. Вибрані нами умови відповідали умовам синтезу подвійних дифосфатів лужних металів та індію. Мольне співвідношення  $\text{M}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$  для літій- та натрійфосфатних систем становило 1.00, для калійфосфатної системи — 1.20. Вихідна сумарна кількість оксидів тривалентних металів становила 15.0 % мас. відносно до загальної кількості розплаву, за виключенням літій- та натрійфосфатних систем з  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , в яких сумарна кількість оксидів індію та хрому становила 10.0 % мас.

Склад отриманих твердих розчинів було встановлено хімічними методами аналізу (табл. 3). Тверді розчини  $\text{M}^{\text{I}}\text{In}_x\text{M}^{\text{III}}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$ , в яких індію заміщується на хром та ферум, утворюються у всьому дослідженому діапазоні. Значення *x* для твердих розчинів, до складу яких входить хром, коливається в межах від 0.10 до 0.95, для ферумвмісних — від 0.13 до 0.75.

Утворення широкого спектру твердих розчинів заміщення  $\text{M}^{\text{I}}\text{In}_x\text{M}^{\text{III}}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$ , де  $\text{M}^{\text{I}}$  — Li, Na, K;  $\text{M}^{\text{III}}$  — Fe, Cr, можна пояснити ізоструктурністю дифосфатів лужних металів та індію, що використовувались як матриці, та відповідних подвійних дифосфатів хрому і феруму та

## Т а б л и ц я 3

Тверді розчини на основі  $M^I\text{InP}_2\text{O}_7$ 

$M^{\text{III}}$	% $\text{In}_2\text{O}_3$ / % $M^{\text{III}}_2\text{O}_3$ , мас. вихідні	In/ $M^{\text{III}}$ , мол.		Склад твердого розчину	$M^{\text{III}}$	% $\text{In}_2\text{O}_3$ / % $M^{\text{III}}_2\text{O}_3$ , мас. вихідні	In/ $M^{\text{III}}$ , мол.		Склад твердого розчину	
		вихідні	отри- мані				вихідні	отри- мані		
Cr	8.7/1.3	3.710	4.26	$\text{LiIn}_{0.81}\text{Cr}_{0.19}\text{P}_2\text{O}_7$	Fe	9.0/6.0	0.867	1.38	$\text{NaIn}_{0.58}\text{Fe}_{0.42}\text{P}_2\text{O}_7$	
	7.3/2.7	1.470	1.17	$\text{LiIn}_{0.54}\text{Cr}_{0.46}\text{P}_2\text{O}_7$		5.0/10.0	0.288	0.41	$\text{NaIn}_{0.29}\text{Fe}_{0.71}\text{P}_2\text{O}_7$	
	6.0/4.0	0.810	0.79	$\text{LiIn}_{0.44}\text{Cr}_{0.56}\text{P}_2\text{O}_7$		13.0/2.0	3.760	4.26	$\text{KIn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{P}_2\text{O}_7$	
	3.3/6.7	0.270	0.10	$\text{LiIn}_{0.09}\text{Cr}_{0.91}\text{P}_2\text{O}_7$		11.0/4.0	1.580	4.00	$\text{KIn}_{0.88}\text{Fe}_{0.12}\text{P}_2\text{O}_7$	
	8.7/1.3	3.706	4.56	$\text{NaIn}_{0.82}\text{Cr}_{0.18}\text{P}_2\text{O}_7$		9.0/6.0	0.867	4.00	$\text{KIn}_{0.77}\text{Fe}_{0.23}\text{P}_2\text{O}_7$	
	7.3/2.7	1.472	1.63	$\text{NaIn}_{0.62}\text{Cr}_{0.38}\text{P}_2\text{O}_7$		5.0/10.0	0.288	1.17	$\text{KIn}_{0.41}\text{Fe}_{0.59}\text{P}_2\text{O}_7$	
	6.0/4.0	0.811	1.13	$\text{NaIn}_{0.53}\text{Cr}_{0.47}\text{P}_2\text{O}_7$		Mn	13.0/2.0	3.480	249.00	$\text{LiIn}_{0.996}\text{Mn}_{0.004}\text{P}_2\text{O}_7$
	3.3/6.7	0.273	0.05	$\text{NaIn}_{0.05}\text{Cr}_{0.95}\text{P}_2\text{O}_7$			11.0/4.0	1.410	98.91	$\text{LiIn}_{0.989}\text{Mn}_{0.011}\text{P}_2\text{O}_7$
	13.0/2.0	3.706	0.90	$\text{KIn}_{0.90}\text{Cr}_{0.10}\text{P}_2\text{O}_7$			9.0/6.0	0.830	31.26	$\text{LiIn}_{0.969}\text{Mn}_{0.031}\text{P}_2\text{O}_7$
	11.0/4.0	1.472	1.94	$\text{KIn}_{0.66}\text{Cr}_{0.34}\text{P}_2\text{O}_7$			5.0/10.0	0.270	17.52	$\text{LiIn}_{0.946}\text{Mn}_{0.054}\text{P}_2\text{O}_7$
	9.0/6.0	0.811	1.17	$\text{KIn}_{0.54}\text{Cr}_{0.46}\text{P}_2\text{O}_7$			13.0/2.0	3.481	332.33	$\text{NaIn}_{0.997}\text{Mn}_{0.003}\text{P}_2\text{O}_7$
	5.0/10.0	0.273	0.27	$\text{KIn}_{0.21}\text{Cr}_{0.79}\text{P}_2\text{O}_7$			11.0/4.0	1.411	249.00	$\text{NaIn}_{0.996}\text{Mn}_{0.004}\text{P}_2\text{O}_7$
	Fe	13.0/2.0	3.760	3.55			$\text{LiIn}_{0.78}\text{Fe}_{0.22}\text{P}_2\text{O}_7$	9.0/6.0	0.831	65.67
11.0/4.0		1.580	1.50	$\text{LiIn}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}\text{P}_2\text{O}_7$	5.0/10.0	0.269	27.57	$\text{NaIn}_{0.965}\text{Mn}_{0.035}\text{P}_2\text{O}_7$		
9.0/6.0		0.870	1.00	$\text{LiIn}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{P}_2\text{O}_7$	13.0/2.0	3.481	65.67	$\text{KIn}_{0.985}\text{Mn}_{0.015}\text{P}_2\text{O}_7$		
5.0/10.0		0.290	0.33	$\text{LiIn}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{P}_2\text{O}_7$	11.0/4.0	1.411	28.41	$\text{KIn}_{0.966}\text{Mn}_{0.034}\text{P}_2\text{O}_7$		
13.0/2.0		3.760	6.69	$\text{NaIn}_{0.87}\text{Fe}_{0.13}\text{P}_2\text{O}_7$	9.0/6.0	0.831	—	—		
11.0/4.0		1.580	3.76	$\text{NaIn}_{0.79}\text{Fe}_{0.21}\text{P}_2\text{O}_7$	5.0/10.0	0.269	—	—		

помітною різницею йонних радіусів хрому і феруму в порівнянні з йонним радіусом індію.

У манганвмісних фосфатних системах утворюються тверді розчини в досить вузькому діапазоні значень  $x$ , а саме від 0.003 до 0.054. Це пояснюється неізоструктурністю відповідних подвійних дифосфатів індію та мангану, збільшенням йонного радіусу мангану та незначною кількістю  $\text{Mn}^{3+}$  в розчинах–розплавах при температурах синтезу.

Однофазність отриманих твердих розчинів підтверджено рентгенофазовим методом аналізу. Будову дифосфатного аніону встановлено ІЧ-спектроскопічним методом аналізу.

Електронні спектри твердих розчинів вказують на те, що хром, ферум та манган у сполуках містяться в ступенях окиснення 3+.

За даними рентгенофазового аналізу розраховані параметри кристалічних решіток одержаних твердих розчинів (табл. 4) та встановлено, що тверді розчини  $\text{LiIn}_x\text{M}^{\text{III}}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$  відносяться до просторової групи  $C2/c$ , а  $\text{M}^{\text{I}}\text{In}_x\text{M}^{\text{III}}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$ , де  $M^{\text{I}}$  — Na, K, — до  $P2_1/c$ . Залежність зміни параметрів елементарної комірки від складу при-

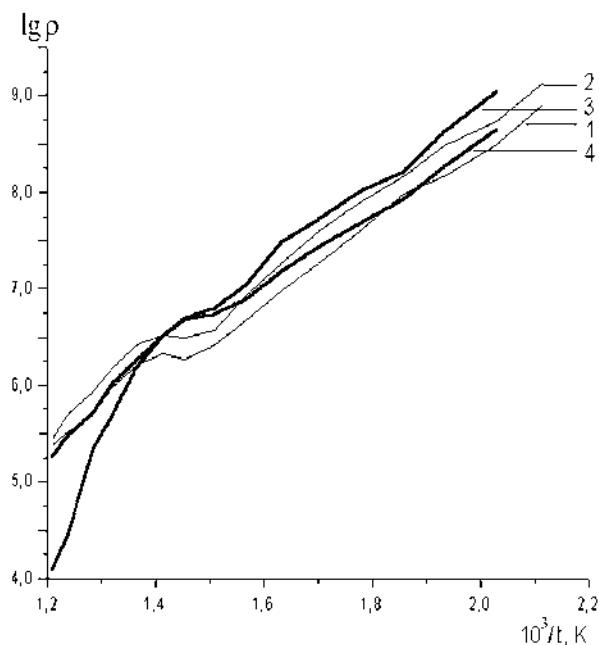


Рис. 3. Йонна провідність сполук  $\text{NaIn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7$ :  
1 —  $\text{NaIn}_{0.997}\text{Mn}_{0.003}\text{P}_2\text{O}_7$ ; 2 —  $\text{NaIn}_{0.996}\text{Mn}_{0.004}\text{P}_2\text{O}_7$ ;  
3 —  $\text{NaIn}_{0.985}\text{Mn}_{0.015}\text{P}_2\text{O}_7$ ; 4 —  $\text{NaIn}_{0.965}\text{Mn}_{0.035}\text{P}_2\text{O}_7$ .

Т а б л и ц я 4

## Параметри кристалічних решіток отриманих твердих розчинів

Сполука	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β, град	Сполука	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β, град
	нм					нм			
LiInP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , пр.гр. C2/c	0.492	0.847	0.711	111.06	NaIn <sub>0.79</sub> Fe <sub>0.21</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.752	0.817	0.977	111.97
LiIn <sub>0.81</sub> Cr <sub>0.19</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.493	0.843	0.708	111.48	NaIn <sub>0.58</sub> Fe <sub>0.42</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.749	0.819	0.972	111.33
LiIn <sub>0.54</sub> Cr <sub>0.46</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.493	0.851	0.711	111.37	NaIn <sub>0.29</sub> Fe <sub>0.71</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.747	0.819	0.978	111.53
LiIn <sub>0.44</sub> Cr <sub>0.56</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.492	0.845	0.708	111.32	NaIn <sub>0.997</sub> Mn <sub>0.003</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.749	0.815	0.981	112.02
LiIn <sub>0.09</sub> Cr <sub>0.91</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.494	0.853	0.722	112.39	NaIn <sub>0.996</sub> Mn <sub>0.004</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.749	0.816	0.983	112.27
LiIn <sub>0.78</sub> Fe <sub>0.22</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.488	0.842	0.712	110.87	NaIn <sub>0.985</sub> Mn <sub>0.015</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.747	0.816	0.984	111.89
LiIn <sub>0.60</sub> Fe <sub>0.40</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.494	0.849	0.709	111.24	NaIn <sub>0.965</sub> Mn <sub>0.035</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.748	0.817	0.986	112.03
LiIn <sub>0.50</sub> Fe <sub>0.50</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.489	0.842	0.716	111.79	KInP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , пр.гр. P2 <sub>1</sub> /c	0.740	1.039	0.838	106.24
LiIn <sub>0.25</sub> Fe <sub>0.75</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.491	0.852	0.710	111.52	KIn <sub>0.90</sub> Cr <sub>0.10</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.739	1.039	0.837	106.32
LiIn <sub>0.996</sub> Mn <sub>0.004</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.492	0.843	0.707	110.83	KIn <sub>0.66</sub> Cr <sub>0.34</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.738	1.040	0.837	106.35
LiIn <sub>0.989</sub> Mn <sub>0.011</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.491	0.841	0.707	110.87	KIn <sub>0.54</sub> Cr <sub>0.46</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.731	1.050	0.836	105.75
LiIn <sub>0.969</sub> Mn <sub>0.031</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.492	0.846	0.711	110.94	KIn <sub>0.21</sub> Cr <sub>0.79</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.740	1.046	0.828	105.86
LiIn <sub>0.946</sub> Mn <sub>0.054</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.492	0.846	0.710	110.98	KIn <sub>0.95</sub> Fe <sub>0.05</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.741	1.038	0.839	106.29
NaInP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , пр.гр. P2 <sub>1</sub> /c	0.748	0.817	0.981	112.08	KIn <sub>0.88</sub> Fe <sub>0.12</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.741	1.034	0.838	106.06
NaIn <sub>0.82</sub> Cr <sub>0.18</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.721	0.817	0.976	111.36	KIn <sub>0.77</sub> Fe <sub>0.23</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.739	1.035	0.837	106.08
NaIn <sub>0.62</sub> Cr <sub>0.38</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.751	0.814	0.965	111.89	KIn <sub>0.41</sub> Fe <sub>0.59</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.736	1.043	0.831	106.33
NaIn <sub>0.53</sub> Cr <sub>0.47</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.746	0.816	0.971	111.72	KIn <sub>0.985</sub> Mn <sub>0.015</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.739	1.039	0.839	106.12
NaIn <sub>0.05</sub> Cr <sub>0.95</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.749	0.815	0.978	111.64	KIn <sub>0.966</sub> Mn <sub>0.034</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.741	1.037	0.835	105.99
NaIn <sub>0.87</sub> Fe <sub>0.13</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.748	0.816	0.981	111.42					

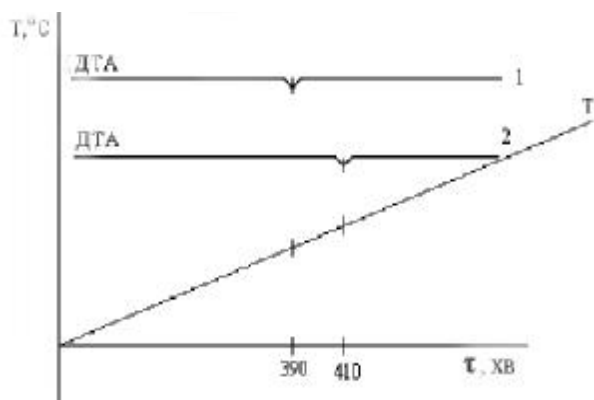


Рис. 4. Дериватографічна крива твердих розчинів:  
1 — NaIn<sub>0.997</sub>Mn<sub>0.003</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; 2 — NaIn<sub>0.996</sub>Mn<sub>0.004</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

ведених вище твердих розчинів відбувається лінійно, у відповідності з правилом Вегарда.

Для твердих розчинів, що в своєму складі містять манган, було проведено дослідження йонної провідності (рис. 3). Зразки для дослідження йонної провідності готували у вигляді таблеток, спікаючи їх при температурах 600—1000 °С про-

тягом доби. Опір зразків вимірювали за допомогою універсального приладу В7-26 при постійному струмі напругою 1 В. Питомий опір  $\rho$  розраховували за формулою  $\rho = RS/L$ , де  $S$  — площа диску таблетки,  $L$  — товщина таблетки. В діапазоні 350—450 °С помічено аномальну температурну залежність питомої провідності. Така аномальність підтверджується фазовими переходами другого роду, які були встановлені за допомогою диференційно-термічного методу аналізу (дери- ватограф системи Паулік–Паулік–Ердей Q-1500), зі швидкістю нагрівання 2 °С/хв в інтервалі температур 20—1000 °С. Температури фазових переходів становлять 390 та 410 °С для відповідних твердих розчинів (рис. 4).

Таким чином, хімічна взаємодія фосфатів лужних металів з оксидами індію, хрому та феруму має аналогічний перебіг, в результаті чого утворюються ізоструктурні подвійні дифосфати та тверді розчини на їх основі. Каркасна структура M<sup>I</sup>M<sup>III</sup>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> вказує на перспективність використання подвійних дифосфатів та на можливість синтезу на їх основі нових неорганічних матеріалів.

РЕЗЮМЕ. Методом спонтанної кристалізації из растворов–расплавов Na<sub>2</sub>O–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> синтези-

рован  $\text{NaInP}_2\text{O}_7$  і изучена его структура. Получен ряд твердых растворов на основе  $\text{M}^I\text{In}_x\text{M}^{\text{III}}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$  ( $\text{M}^I$  — Li, Na, K;  $\text{M}^{\text{III}}$  — Fe, Cr, Mn), установлен их состав и границы гомогенности. Исследована ионная проводимость твердых растворов  $\text{Na}^I\text{In}_x\text{Mn}^{\text{III}}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$ .

**SUMMARY.** The double diphosphate of sodium and indium  $\text{NaInP}_2\text{O}_7$  was obtained by using the method of spontaneous crystallization from the melt of system  $\text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{In}_2\text{O}_3$ . The crystal structure of  $\text{NaInP}_2\text{O}_7$  was investigated. The series of solid solutions on the base of  $\text{M}^I\text{In}_x\text{M}^{\text{III}}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$  ( $\text{M}^I$  — Li, Na, K;  $\text{M}^{\text{III}}$  — Fe, Cr, Mn) were obtained, their chemical compositions and homogeneous region were determined. Ionic conductivity for solid solutions with general formula  $\text{Na}^I\text{In}_x\text{Mn}^{\text{III}}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$  was investigated.

1. *Gabelica-Robert M., Tarte P.* // Solid State Chemistry Proc. 2 Eur. Conf. Veldhoven. -Amsterdam,

1983. -P. 475—478.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 07.12.2004

УДК 548.736.4

**С.Я. Пукас, В.В. Куприсюк, А.Л. Мельник, Н.З. Семусь, Р.Є. Гладішевський**

### **СПОЛУКИ $\text{RAl}_{0.15}\text{Ge}_{1.85}$ (R = Tb, Dy, Ho) ІЗ РОМБІЧНОЮ СТРУКТУРОЮ ТИПУ $\text{ZrSi}_2$**

Синтезовано нові тернарні сполуки  $\text{RAl}_{0.15}\text{Ge}_{1.85}$  з R — Tb, Dy і Ho. Методами рентгеноструктурного аналізу полікристалічних зразків встановлено, що ці сполуки кристалізуються в ромбічному структурному типі  $\text{ZrSi}_2$  (символ Пірсона  $oS12$ , просторова група  $Cmcm$ ,  $a=0.41402$  (3),  $b=1.6312$  (1),  $c=0.39657$  (4) нм для R — Tb). Сплави такого ж складу з R — Er, Tm і Lu відповідають твердим розчинам Al у бінарних дигерманідах із структурою типу  $\text{ZrSi}_2$ .

У кожній з подвійних систем R—Ge (R — рідкісноземельний метал ітрієвої підгрупи) утворюється декілька сполук  $\text{RGe}_{2-x}$  у залежності від ступеня дефектності по германію [1]. Їхні структури належать до різних, але близькоспоріднених типів. Окремі сполуки характеризуються незначними областями гомогенності; при певних складах і температурах вакансії впорядковуються, що приводить до реалізації надструктур і поліморфних переходів. Дефектні дигерманіди рідкісноземельних металів привертають увагу дослідників у зв'язку з цікавими електричними та магнітними властивостями [2]. Для їх синтезу все частіше застосовується взаємодія компонентів під флюсом алюмінію, галію або індію. Однак на сьогодні відсутні систематичні дос-

2. *Генкина Е.А.* // Журн. структур. химии . -1990. -**31**, № 6. -С. 92—96.
3. *Нагорний П.Г.* // Доп. АН УРСР. Сер. Б. -1988. -№ 5. -С. 142—146.
4. *Слободяник М.С., Нагорний П.Г., Корнієнко З.І., Бойко Р.С.* // Доп. НАН України. Сер. Б. -2002. -№ 1. -С. 48—51.
5. *Sheldrick G.M.* SHELXS-93. A system of computer programs for X-ray structure determination. Univ. Gettinden. -1993.
6. *Alkemper J., Paulus H., Fuess H.* // Z. fuer Kristall. -1994. -**209**. -P. 616.
7. *Leclair A., Benmoussa A., Borel M.M. et al.* // J. Solid State Chem. -1988. -**77**. -P. 299—305.
8. *Wang Y.P., Lii K.H., Wang S.L.* // Acta Crystall. -1989. -**45**. -P. 1417, 1418.
9. *Bohaty L., Liebertz J., Froehlich R.* // Z. fuer Kristall. -1982. -**161**. -P. 53—59.
10. *Moya-Pizarro T., Salmon R., Fournes L. et al.* // J. Solid State Chem. -1984. -**53**. -P. 387—397.
11. *Leclair A., Borel M.M., Grandin A., Raveau B.* // Ibid. -1988. -**76**. -P. 131—135.

лідження впливу Al, Ga та In на структуру сполук  $\text{RGe}_{2-x}$ . Атоми цих елементів можуть частково замінювати атоми германію або включатися у порожнечі структур з утворенням твердих розчинів; не виключена також можливість формування тернарних сполук. Метою цієї роботи було встановлення фазового складу сплавів  $\text{RAl}_{0.15}\text{Ge}_{1.85}$  де R — Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb і Lu, та кристалічної структури сполук, що в них утворюються.

Серед сполук  $\text{RGe}_{2-x}$  (табл. 1) значенням  $x=0$  характеризується дигерманід Tm, однак в його структурі типу  $\text{ZrSi}_2$  (символ Пірсона  $oS12$ , просторова група  $Cmcm$  [10]) виявлені вакансії в положенні атомів R. Дефектна структура типу  $\text{ZrSi}_2$ , але з вакансіями в положеннях менших за розміром атомів, утворюється в системі Lu—Ge,

© С.Я. Пукас, В.В. Куприсюк, А.Л. Мельник, Н.З. Семусь, Р.Є. Гладішевський, 2006