

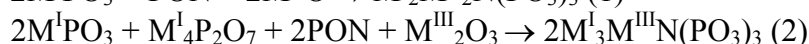
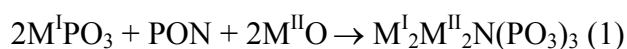
ТВЕРДОФАЗНИЙ СИНТЕЗ ОКСИНІТРИДОФОСФАТІВ $M^I_3M^{III}N(PO_3)_3$ ТА $M^I_2M^{II}_2N(PO_3)_3$.

Воробйова Т.В., Затовський І.В., Слободяник М.С.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
vtatyanav@mail.ru

Перші публікації щодо одержання складних оксинітридофосфатів з'явилися в кінці 80-х років [1]. Для їх синтезу в якості азотовмісної сполуки використано PON та отримано ізоструктурні оксинітридофосфати загального складу $M^I_3M^{III}P_3O_9N$ та $M^I_2M^{II}_2P_3O_9N$. Пізніше було встановлено присутність у складі даних сполук аніону $[N(PO_3)_3]^{6-}$ [2]. В той же час, в літературі констатується фазоформування лише обмеженої кількості сполук та відсутній аналіз можливих синтетичних підходів до одержання складних оксинітридофосфатів.

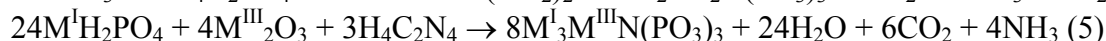
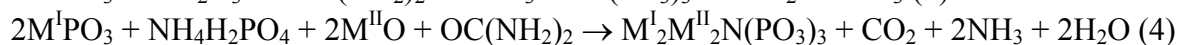
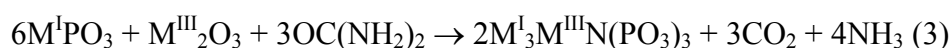
Нами розглянуто можливості твердофазного синтезу широкого спектру оксинітридофосфатів складу $M^I_3M^{III}N(PO_3)_3$ або $M^I_2M^{II}_2N(PO_3)_3$ за різних умов взаємодії та при застосуванні різноманітних азотуючих агентів. При цьому вдалося з'ясувати як умови одержання окремих сполук, так і можливість їх фазоформування в залежності від природи лужного, дво- або тривалентного металів.

При використанні в якості вихідної азотовмісної сполуки PON в температурному інтервалі 650-700°C синтезовано ряд оксинітридофосфатів:



В такий спосіб одержано $M^I_3M^{III}N(PO_3)_3$ (M^I – Na, K; M^{III} – Al, Ga, Cr) та $Na_2Mg_2N(PO_3)_3$. При цьому, фазоформування закінчується за 2-3 год. та не вимагає анаеробних умов. В той же час, сполуки $Na_2Fe_2N(PO_3)_3$, $K_2Mg_2N(PO_3)_3$, $KNa_2TiN(PO_3)_3$, $K_2NaTiN(PO_3)_3$ за даними схемами вдається одержати лише без доступу кисню (вакуумовані кварцеві ампули). При спробах синтезувати ряд оксинітридофосфатів заліза, міді, нікелю та кобальту в анаеробних умовах спостерігалось відновлення даних елементів до металів.

Інший підхід до синтезу оксинітридофосфатів передбачав застосування в якості азотуючих агентів органічні сполуки (карбамід, диціандиїмід). Взаємодію проводили на повітрі за температур 600-650°C у відповідності до наступних схем:



Як результат було одержано та оптимізовано умови синтезу 13-ти сполук: $KNa_2M^{III}N(PO_3)_3$, $K_2NaM^{III}N(PO_3)_3$ (M^{III} – Al, Ga, Cr, V); $K_3M^{III}N(PO_3)_3$ (M^{III} – Al, Ga, In); $Na_2Mg_2N(PO_3)_3$; $Na_2MgCaN(PO_3)_3$.

Всі одержані оксинітридофосфати ізоструктурні. Для них було проведено розрахунок параметрів кубічних кристалічних ґраток (рентгенографія порошків) та інтерпретовано ІЧ-спектри.



1. Walter Feldmann // Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 1990, Vols. 51/52, pp. 141 – 144.

2. І.В. Затовський, М.С. Слободяник //В кн. XV українська конференція з неорганічної хімії. Тези доповідей. Київ, 3-7 вересня, 2001, с. 43.