

Особенности фазообразования в борофосфатных системах с щелочными и переходными металлами.**Научный руководитель – Шванская Лариса Викторовна****Белик Владислава Игоревна***Студент (бакалавр)*

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Геологический факультет, Кафедра кристаллографии и кристаллохимии, Москва, Россия

E-mail: vladislava.belik@mail.ru

Присутствие катионов крупных щелочных металлов в алюмо-, борофосфатных кристаллизационных средах приводит к формированию кристаллических структур, обладающих открытыми каркасами. Такие соединения могут найти потенциальное применение в сорбции, оптике и ионном обмене. Внедрение атомов переходных металлов в алюмо- и борофосфатные цеолитоподобные материалы перспективны в катализе и могут обладать магнитными свойствами.

Поиск новых соединений осуществлялся в борофосфатных системах с катионами щелочных (Cs, Rb, Li) и переходных металлов (Cu, Mn) при варьировании концентраций исходных веществ и температурных условий синтеза. Было установлено, что высокие концентрации фосфора (в более чем 2 раза превышающие концентрацию бора и щелочных компонентов, в мольном соотношении) приводят к застекловыванию расплава. В системах, обогащенных щелочным компонентом и/или бором, превышающим концентрацию фосфора наблюдается кристаллизация боратов (BPO_4 , CuB_2O_4) и фосфатов ($\text{Cu}_5\text{P}_2\text{O}_{10}$, $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_{14}$, $\text{Cs}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$). Борофосфатов обнаружено не было.

В экспериментах, осуществляемых в алундовых тиглях, в системах с высоким содержанием цезия (мольное соотношение Cs:Cu(Mn):P:B=8:2:8:1) наблюдалось образование алюмофосфатов со структурой анальцима, вследствие взаимодействия расплава с материалом тигля. Полученные монокристаллы $\text{Cs}_2(\text{Cu,Al})_3\text{P}_3\text{O}_{12}$ (столбчатые, непрозрачные, светло-зеленые) и $\text{Cs}_2(\text{Mn,Al})_3\text{P}_3\text{O}_{12}$ (изометричные, прозрачные, светло-фиолетовые) характеризовались кубической симметрией с параметрами элементарных ячеек $a=13.5911(5)$ Å, $V=2510.5(6)$ Å³ и $a=13.8590(5)$ Å, $V=2661.9(1)$ Å³ для Cu и Mn-содержащих фаз, соответственно. В отличие от природных разупорядоченных цезий-содержащих алюмосиликатов (типа анальцим), поллуцитов, с пространственной группой $Ia\bar{3}d$, синтетические алюмофосфаты имеют пространственной группу $I4_132$ из-за упорядочения атомов (Al,Cu) и P в их кристаллических структурах. Полученные соединения могут быть перспективными, как матрицы для захоронения и стабилизации радиоактивных цезий содержащих отходов, и являются более технологически выгодными, вследствие низких температур кристаллизации алюмофосфатной керамики, по сравнению с алюмосиликатными фазами. Еще одной фазой, выделенной в описанных выше экспериментах являлся новый алюмофосфат цезия, описываемый формулой $\text{Cs}_2\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{12}$. После установления химического состава была решена его кристаллическая структура (пр.гр. $P=nta$, $a=9.7675(2)$ Å, $b=17.7537(3)$ Å, $c=8.1063(2)$ Å, $V=1405.71(2)$ Å³, $Z=4$, $R=0.03$). Интересно отметить, что целенаправленно получить данное соединение другим авторам не удалось. По-видимому, это связано с хорошей растворимостью $\text{Cs}_2\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{12}$ алюмофосфата в воде; в то время, как синтезированные и структурно изученные ранее изоформульные K и Rb - аналоги являются нерастворимыми [1].

Источники и литература

- 1) 1. R.N. Devi and K. Vidyasagar, Inorg. Chem. 39 (2000) 2391-2396.