

## Mn doped BiNbO<sub>4</sub> ceramics: phase transitions, magnetic properties, NEXAFS and EPR spectra

N. A. Zhuk<sup>1</sup>, L.V. Rychkova<sup>1</sup>, L.S. Feltsinger<sup>1</sup>, I. E. Vasileva<sup>1</sup>, M. V. Arteeva<sup>1</sup>,  
Ya. A. Busargina<sup>1</sup>, E. M. Overin<sup>1</sup>, L. O. Karlova<sup>1</sup>, N. V. Chezhina<sup>2</sup>, V. P.  
Lutoev<sup>3</sup>, B. A. Makeev<sup>3</sup>, V. A. Belyy<sup>4</sup>, S. V. Nekipelov<sup>1,5</sup>

<sup>1</sup>Syktvykar State University, Syktvykar, *e-mail: nzhuck@mail.ru*

<sup>3</sup>Institute of Geology, Komi Scientific Center UB RAS, Syktvykar

<sup>4</sup>Institute of Chemistry of the Komi Science Center UB RAS, Syktvykar,

<sup>5</sup>Institute of Physics and Mathematics of the Komi Science Center UB RAS,  
Syktvykar, Komi Republic, Russia

Magnetic susceptibility, NEXAFS and ESR of solid solutions BiNb<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>4-δ</sub> in triclinic and orthorhombic modifications have been studied. The reversibility of phase transition from the high-temperature triclinic modification to the orthorhombic one has been revealed by means of magnetic dilution and X-ray phase analysis by the example of polycrystalline samples of the solid solutions BiNb<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>4-δ</sub> [1]. The manganese-containing BiNbO<sub>4</sub> solid solutions were obtained at  $x \leq 0.06$ . The ESR spectra of solid solutions in triclinic modification revealed sextet structure of Mn(II) ions with 8.4 mT splitting and some features at  $g = 3.80$  and 1.47, and a broad diffuse band with  $g \sim 2.2$  having a sextet with 8–9 mT splitting and  $g = 2.0$  against its background. The parameters of exchange interactions in dimers and the distribution of manganese atoms (II), (III) and (IV) of BiNb<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>4-δ</sub> in triclinic and orthorhombic modifications have been calculated depending on the concentrations of solid solutions. Solid solutions BiNb<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>4-δ</sub> as well as iron oxides MnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MnO<sub>2</sub> were studied by the NEXAFS spectroscopy in order to determine the degrees of oxidation of iron atoms. The analysis of the NEXAFS Mn2*p*-spectra of manganese-containing solid solutions and oxides revealed that the studied Mn atoms were mainly in the (II), (IV) oxidation state.

### References

1. N.A. Zhuk, M.V. Yermolina, V.P. Lutoev [et al.], *Ceram. Int.* (2017) 43:16919.

## Двойные циклофосфаты железа(III)–аммония: синтез в системе Fe–NH<sub>4</sub>PO<sub>3</sub> и характеристика

Е. А. Абрамович, А. Ф. Селевич

НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного  
университета, Минск, Беларусь, *e-mail: nortlight@mail.ru*

Интерес к двойным аммонийсодержащим конденсированным фосфатам (ДАКФ) обусловлен тем, что некоторые соединения этого обширного

класса являются эффективными антипиренами для полимерных материалов. Так, недавние исследования, выполненные в НИИ ФХП БГУ, показали высокое огнезащитное действие двойных полифосфатов состава  $(\text{NH}_4)_2\text{M}^{\text{II}}(\text{PO}_3)_4$  ( $\text{M}^{\text{II}} - \text{Ni, Mg, Co, Mn, Cd, Ca}$ ) в композициях на основе полиамидов (в том числе стеклонеполненных), поликарбонатов и эпоксидных смол [1]. При этом продемонстрировано, что полифосфат аммония  $\text{NH}_4\text{PO}_3$  (ПФА) является перспективным реагентом для получения ДАКФ [2].

В настоящей работе на примере фосфатов железа(III) продолжен поиск новых ДАКФ трехвалентных металлов, предусматривающий систематическое исследование термического взаимодействия их соединений с ПФА в широком диапазоне температур и соотношений реагентов. Выполненное ранее исследование термического взаимодействия в системе  $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{NH}_4\text{PO}_3$  [3] показало, что реакция  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с ПФА сопровождается образованием как известных фосфатов  $\text{NH}_4\text{FeP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NH}_4\text{FeP}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ , так и нового соединения – циклооктафосфата  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2\text{P}_8\text{O}_{24}$ , однако выделить его в чистом виде и охарактеризовать не удалось.

С целью разработки методики получения  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2\text{P}_8\text{O}_{24}$  и поиска новых соединений в качестве железосодержащего реагента использовано карбонильное железо (в виде порошка), термическое взаимодействие которого с ПФА исследовано при температуре 300 °С и мольном соотношении  $\text{Fe} : \text{P} = 1 : (6-12)$ . Установлено, что при нагревании  $\text{Fe}$  интенсивно реагирует с ПФА с образованием трифосфата  $\text{NH}_4\text{FeP}_3\text{O}_{10}$ , полифосфата  $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ , упоминавшегося ранее циклооктафосфата  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2\text{P}_8\text{O}_{24}$  и нового соединения – циклододекафосфата  $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}_3\text{P}_{12}\text{O}_{36}$ , идентификация которого выполнена с помощью рентгенофазового, химического и синхронного термического анализа. Показано, что с увеличением продолжительности взаимодействия независимо от соотношения реагентов в реакционной массе происходит последовательное формирование фосфатов в ряду:  $\text{NH}_4\text{FeP}_3\text{O}_{10} \rightarrow (\text{NH}_4)_3\text{Fe}_3\text{P}_{12}\text{O}_{36} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2\text{P}_8\text{O}_{24} \rightarrow \text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ . При этом соотношение реагентов в исходной смеси влияет на количественный выход соответствующих соединений. Оптимальные условия получения двойных циклофосфатов железа(III)–аммония приведены в таблице 1.

Табл. 1. Условия получения циклофосфатов железа(III)–аммония при 300 °С

Соединение	Соотношение $\text{Fe} : \text{NH}_4\text{PO}_3$	Время, ч
$(\text{NH}_4)_3\text{Fe}_3\text{P}_{12}\text{O}_{36}$	1 : 12	2,5–3,0
$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2\text{P}_8\text{O}_{24}$	1 : 10	20

Анализ порошковых рентгенограмм синтезированных циклофосфатов железа(III)–аммония показал их изоструктурность с известными

представителями семейств соответственно двойных циклододека- $M^I_3M^{III}_3P_{12}O_{36}$  и циклооктафосфатов  $M^I_2M^{III}_2P_8O_{24}$  ( $M^I$  – одновалентный,  $M^{III}$  – трехвалентный катион) [4]. Вычисленные кристаллографические характеристики соединений приведены в таблице 2.

Исследование термического разложения  $(NH_4)_3Fe_3P_{12}O_{36}$  и  $(NH_4)_2Fe_2P_8O_{24}$  показало их относительно высокую термическую стабильность. Соединения начинают разлагаться соответственно выше 450 и 400 °С с выделением в газовую фазу аммиака и воды и формированием в конденсированной фазе полифосфорных кислот и кристаллического  $Fe(PO_3)_3$ . Кристаллографические характеристики и схемы термического разложения циклофосфатов железа(III)–аммония схожи с таковыми для ранее изученных аналогичных соединений хрома(III) [5].

Табл. 2. Кристаллографические данные циклофосфатов железа(III)–аммония

Параметр	Соединение	
	$(NH_4)_3Fe_3P_{12}O_{36}$	$(NH_4)_2Fe_2P_8O_{24}$
Сингония	кубическая	моноклинная
Пр. группа	$Pa-3$	$I2/m$
$a, \text{Å}$	14,37094(56)	16,7027(21)
$b, \text{Å}$	–	12,4390(18)
$c, \text{Å}$	–	5,2058(12)
$\beta, \text{град.}$	–	95,520(12)
$V, \text{Å}^3$	2967,94	1077,28
$Z$	4	2

### Список литературы

1. АИ. Балабанович, АИ. Лесникович, АФ. Селевич. Пат. РБ 20800 (2017).
2. А.Ф. Селевич, О.А. Ивашкевич. Сб. ст. Свиридовские чтения. Минск (2017) 13 : 161.
3. Е.А. Абрамович, А.И. Лесникович, А.Ф. Селевич. Сб. ст. Свиридовские чтения. Минск (2013) 9 : 11.
4. A. Durif. Crystal chemistry of condensed phosphates. New York (1995).
5. Е.А. Абрамович, Н. Л. Будейко, А. Ф. Селевич. Свиридовские чтения (2016) 12 : 9.