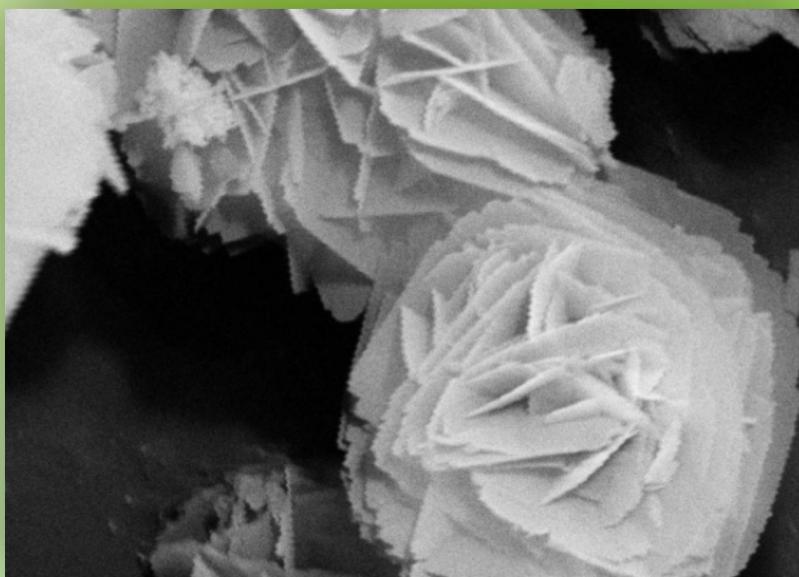


Российская Академия Наук

М.М. Годнева

ХИМИЯ ПОДГРУППЫ ТИТАНА

**ФТОРИДЫ, ФОСФАТЫ, ФТОРОФОСФАТЫ
ИЗ ВОДНЫХ СРЕД**



Российская Академия Наук
КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР

Институт химии и технологии редких элементов
и минерального сырья им. И.В. Тананаева

М.М. Годнева

ХИМИЯ ПОДГРУППЫ ТИТАНА

**ФТОРИДЫ, ФОСФАТЫ, ФТОРОФОСФАТЫ
ИЗ ВОДНЫХ СРЕД**

Апатиты
2015

DOI: 10.25702/KSC.978-5-91137-335-1

УДК 546

ББК 24.124

Печатается по постановлению Президиума КНЦ РАН

Ответственный редактор – чл.-корр. РАН А.И. Николаев

Рецензенты:

докт. техн. наук В.И. Иваненко,

докт. техн. наук В.А. Маслобоев

Г 59 **Годнева М.М.** Химия подгруппы титана: фториды, фосфаты, фторофосфаты из водных сред / М.М. Годнева; [отв. ред. А.И. Николаев]; Ин-т химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН. – Апатиты: КНЦ РАН, 2015. – 222 с.

ISBN 978-5-91137-335-1

В монографии рассмотрено фазообразование во фторидно-фосфатных водных системах соединений подгруппы титана с разграничением полей их существования, установлением химического состава, строения и характеристик: кристаллооптических, рентгенометрических, термических, химических связей, морфологии кристаллов и рентгенолюминесцентных свойств. Проведено сопоставление всех выделенных к настоящему времени соединений, относящихся к фторофосфатометаллатам элементов подгруппы титана со щелочными катионами, что позволило произвести их систематику и прогнозировать возможность образования новых соединений.

Монография состоит из 5 глав, в которых рассмотрены фазообразование в 14 системах (по 2-3 разрезам в каждой), характеристика соединений, а также проведено их сопоставление и прогнозирование. Книга предназначена для научных и инженерно-технических работников, преподавателей, аспирантов и студентов. Ил. – 53, табл. – 65, библиогр. – 182 назв.

УДК 546
ББК 24.124

ISBN 978-5-91137-335-1

© Годнева М.М., 2015

© ФГБУН Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, 2015

© ФГБУН Кольский научный центр РАН, 2015

Russian Academy of Science
KOLA SCIENCE CENTRE
The I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology
of Rare Elements and Mineral Raw Materials

M.M. Godneva

CHEMISTRY OF THE TITANIUM SUBGROUP

FLUORIC, PHOSPHATIC AND FLUOROPHOSPHATIC
COMPOUNDS FROM AQUEOUS MEDIA

Apatity
2015

DOI: 10.25702/KSC.978-5-91137-335-1

UDC 546

BBC 24.124

Published by the decision of the Presidium of the Kola Science Centre
of the Russian Academy of Sciences

Editor-in-Chief – **A.I. Nikolaev**, Corr. Member of the RAS,
Dr. Sc. (Engineering)

Reviewers:

V.I. Ivanenko, Dr.Sc. (Engineering);

V.A. Masloboev, Dr.Sc. (Engineering)

Godneva M.M. Chemistry of the Titanium subgroup: fluoric, phosphatic and fluorophosphatic compounds from aqueous media / M.M. Godneva; [ed. by A.I. Nikolaev]. – Apatity: KSC RAS, 2015. – 222 p.

ISBN 978-5-91137-335-1

The monograph offers a study of phase formation in fluoride-phosphate aqueous systems of the titanium subgroup compounds with delimited fields of their existence; determining the chemical composition, structure and the following characteristics: crystal-optic, X-ray diffraction, thermal, chemical bonds, crystal morphology, and X-ray luminescence. A comparison has been made of all so far isolated fluorophosphatometallate compounds of the titanium subgroup with alkaline cations, which has allowed to systematize and predict the formation of new compounds.

The monograph consists of 5 chapters discussing the phase formation in 14 systems with 2-3 sections each and providing a characterization of compounds, their comparison and prediction.

The book is intended for scientists, engineers and practitioners, teachers, PhD and undergraduate students. Fig. – 53, tab. – 65, ref. – 182.

UDC 546

BBC 24.124

ISBN 978-5-91137-335-1

© Godneva M.M., 2015

© I.V. Tananaev Institute of Chemistry and
Technology of Rare Elements and Mineral
Raw Materials, 2015

© Kola Science Centre of the RAS, 2015

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящая работа, посвященная химии подгруппы титана, охватывает данные в основном по фторофосфатным и частично по фтористым и фосфатным соединениям со щелочными элементами. В монографии представлены сведения по этой тематике, опубликованные до 2014 г. включительно, а также использованы материалы вышедших ранее книг [58, 59]. Издание не претендует на полноту сведений по фторидам и фосфатам, так как они рассмотрены лишь в связи с образованием, структурой и применением фторофосфатов.

Автор чрезвычайно признательна сотрудникам Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН А.Т. Беляевскому, О.А. Залкиндю, В.Я. Кузнецову, Т.А. Макаровой, Н.Л. Михайловой, М.П. Рыськиной, Н.Ф. Склокиной и Т.Е. Щур за участие в проведении экспериментов и обсуждение полученных результатов, коллективам ряда служб института за проведение аналитических работ и помощь в оформлении книги, а также дирекции института за содействие в ее издании.

Особую признательность автор выражает д.т.н., профессору Д.Л. Мотову за обсуждение научных результатов на начальной стадии работы.

Работа частично выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов» (подпрограмма «Направленный синтез неорганических веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе», 2009 г.).

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ВМУ – вращение под магическим углом
ВФ – видимая форма
ДТА – дифференциальный термический анализ
КТР – коэффициент теплового расширения
к.ч. – координационное число
М – катион щелочного элемента
Me – элемент подгруппы титана
м.о. – молярное отношение(я)
НЧ – наночастицы
ПП – показатели преломления
РЛ – рентгенолюминесценция
РМА – рентгеновский микроанализ
РСА – рентгеноспектральный анализ
РСтА – рентгеноструктурный анализ
РФА – рентгенофазовый анализ
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
ТА – термический анализ
ТГ – термогравиметрия
ТГА – термогравиметрический анализ
ТУ – термоустойчивость
УФ – ультрафиолетовый
ФОхЦК – фтороксалатоцирконат(ы) калия
ФОхМеМ – фтороксалатометаллат одновалентного катиона
ФСМеМ – фторосульфатометаллат одновалентного элемента
ФСЦК – фторосульфатоцирконат(ы) калия
ФТМ – фторотитанометаллат(ы)
ФФГК – фторофосфатогафнат(ы) калия
ФФГР – фторофосфатогафнат(ы) рубидия
ФФГЦ – фторофосфатогафнат(ы) цезия
ФФМе – фторофосфатометаллат(ы)
ФФМеМ – фторофосфатометаллат(ы) щелочного металла
ФФНЦ – фторофосфатонитратоцирконат(ы)
ФФТК – фторофосфатотитанат(ы) калия
ФФТМ – фторофосфатотитанат(ы) щелочного металла
ФФЦН – фторофосфатоцирконат(ы) натрия
ФФЦК – фторофосфатоцирконат(ы) калия
ФФЦМ – фторофосфатоцирконат(ы) щелочного металла
ФФЦР – фторофосфатоцирконат(ы) рубидия
ФФЦЦ – фторофосфатоцирконат(ы) цезия
ХС – химический сдвиг(и)
ЯМР – ядерно-магнитный резонанс
NZP – соединения со структурой $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$

ВВЕДЕНИЕ

Монография обобщает многолетние исследования по фазообразованию в многокомпонентных нитратно-фторидно-фосфатных водных системах элементов подгруппы титана в условиях мягкого синтеза (преимущественно при комнатной температуре). Неорганические соединения с различными многоатомными анионами обладают разнообразными типами кристаллических структур, что открывает большие возможности для расширения области поиска новых перспективных материалов. Например, соединения, содержащие два типа анионов (фторид и полиатомные оксоанионы), являются перспективными в качестве высоковольтных катодных материалов, так как более высокая ионность связи M–F (в сравнении со связью M–O) увеличивает потенциал соответствующей M^1/M^{n+1} редокс-пары. Одновременно присутствие полиатомной группировки (например, фосфат- или сульфат-иона), вследствие индуктивного эффекта, также часто сопровождается увеличением соответствующего потенциала. Оба фактора могут совместно существенно увеличить катодный потенциал и, соответственно, удельную запасаемую энергию [6, 125].

К преимуществам растворных технологий относятся простота приготовления и контроля состава растворов, размера и морфологии частиц порошков, а также достижение высокой степени гомогенности и чистоты продуктов. Время процесса сокращается, а температура получения продукта понижается по сравнению с условиями взаимодействия в твердой фазе [97].

В монографии рассмотрено фазообразование в системах $MeO(A)_2-H_3PO_4-MF(HF)-H_2O$ (Me – Ti, Zr, Hf; A – NO_3 , Cl; M – Na, K, Rb, Cs) при $\sim 20^\circ C$. Впервые в условиях мягкого синтеза выделено около 50 фторофосфатных соединений элементов подгруппы титана, из них 4 соединения с титаном, 33 с цирконием и 14 с гафнием. В процессе нагревания отмечена кристаллизация 4 соединений с цирконием и 1 с гафнием. Все полученные соединения охарактеризованы с помощью различных физических методов (кристаллооптики, рентгенографии, термического анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии). Для некоторых из них представлены СЭМ-изображения кристаллов. Соединения классифицированы как по типам фосфатов, так и

фторометаллатов. Показано влияние катионов, анионов и элемента-комплексобразователя на состав образующихся фаз. Прогнозировано существование ряда соединений.

Исследование показало, что некоторые из фторофосфатометаллатов обладают интенсивной рентгенолюминесценцией, в 2-3 раза превышающей по интенсивности стандартный люминофор CaF_2 . Они могут являться потенциальными ионообменниками, катализаторами, прекурсорами для получения спецкерамики с ультрамалым тепловым расширением.

Работа состоит из 5 глав. В главах 1-3 рассмотрено существование фтористых и фосфатных соединений элементов подгруппы титана и их применение, представлены условия образования соединений в 14 фосфорнокислых системах, каждая из которых изучена по 2-3 разрезам. В главе 4 приведены характеристики соединений (кристалломорфология, строение, термическая устойчивость и люминесцентные свойства), а в главе 5 проведено сопоставление фазообразования и прогнозирование выделения новых, еще не описанных фаз. Приложение состоит из таблиц фазообразования, рентгенометрических, кристаллооптических характеристик, волновых чисел максимумов полос поглощения в ИК-спектрах и рисунков ИК-спектров, кривых ДТА и ТГ, а также спектров люминесценции.

ГЛАВА 1

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ $\text{TiOCl}_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-MF(HF)-H}_2\text{O}$ (M – K, Rb, Cs)

Известны оксофторотитанаты с анионами $[\text{TiOF}_3]^-$, $[\text{TiOF}_4]^{2-}$ и $[\text{TiOF}_5]^{3-}$ и фторотитанаты Me_2TiF_6 (M – Li, K, Rb, Cs) [84, 101, 111, 132, 138], $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7$, а также оксо(гидроксо)фторотитанаты нестехиометрического состава [84].

Выделены оксофосфаты $\text{Ti}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ti}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ti}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, оксофосфатотитанаты MTiOPO_4 (M – одновалентный металл) [76, 138, 165, 179]. Указано на синтез: слоистых фосфатов $\text{TiO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\beta\text{-Ti}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$; пористых фосфатов $\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{NH}_3$, $\text{Ti}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Ti}_3\text{O}_2(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2$; каркасного строения смешанновалентного $\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0.5(\text{NH}_2)_2(\text{CH}_2)_3$ и др. с органическими ионами [180]. Аморфные фосфаты титана являются эффективными катионообменниками, например, $\text{Ti}(\text{OH})_{1.36}(\text{HPO}_4)_{1.32} \cdot 2.3\text{H}_2\text{O}$ сорбирует Cs^+ и Sr^{2+} [152]. Получены фосфатотитанаты $\text{MTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (Li, Na, K, Ca), $\text{Na}_{12}\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_8$, $\text{K}_3\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_5$, а также сложные ФТМ, содержащие два катиона, например, $\text{K}_2\text{M}^{2+}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (M^{2+} – Mn, Co) [95, 138, 149, 162]. Кристаллы оксофосфатотитаната калия KTiOPO_4 , других соединений этого семейства и твердых растворов на их основе относятся к материалам особого типа – сегнетоэлектрикам (суперионным проводникам) и представляют значительный интерес в качестве перспективных материалов для нелинейной оптики [6]. Фосфаты с ламелевой структурой известны как ионообменники [164]. Они обладают также каталитическими свойствами [134]. В последние годы ведется поиск новых сегнето- и пьезоэлектриков, лазерных, люминесцентных и других материалов, которые можно использовать в квантовой электронике и волоконной оптике, а также в качестве сорбентов, катализаторов и спецкерамики [164], что привело к синтезу и изучению сложных фосфатов одно- и трехвалентных катионов. Соединение $\alpha\text{-NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ имеет полностью упорядоченную структуру (тип NASICON) [148]. Сложные каркасные фосфаты,

например $\text{CaFeTi}(\text{PO}_4)_3$, могут быть использованы для получения керамики [123].

Повышенное внимание уделяется методам синтеза сложных разноанионных фосфатов, в которых анионы PO_4^{3-} сочетаются с анионами фтора. В фосфорнокислом растворе фторида титана идентифицированы дифтороаквофосфаток комплексы, существующие в *цис*- и *транс*-формах [120]. Фторофосфаты переходных металлов и лития (LiMPO_4F и $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$, $\text{M} - \text{Fe}, \text{Co}, \text{V}$) используются в качестве катодных материалов [125].

Предполагается, что сложные по аниону фосфаты будут обладать улучшенными свойствами. Из раствора в автоклаве при 210-240°C было получено несколько типов слоистых фторсодержащих титановых фосфатов, в том числе $\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{F}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [168]; ФФТ $\text{K}_{16}[\text{Ti}_{10}\text{P}_4\text{O}_{16}\text{F}_{44}]$, $(\text{NH}_4)\text{K}_3(\text{Ti}_2\text{PO}_4\text{F}_9)$ [176, 179], а также кислый ФФТ $(\text{NH}_4)_{0.16}\text{K}_{1.84}[\text{Ti}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_2(\text{PO}_3\text{OH})]$, который имеет уникальные слои, состоящие из PO_4^- или PO_3OH -тетраэдров и TiO_5F -октаэдров, причем концевые атомы (F, O или OH) образуют сильные водородные связи между слоями [177]. Фторофосфаты титана использованы для синтеза гексагональных и со слоистой мезоструктурой фторофосфатов титана с органическими катионами $\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_4 \cdot \text{N}_2\text{C}_2\text{H}_{10}$ [167], слои в котором имеют связи между TiO_4F_2 -октаэдрами и PO_4 -тетраэдрами. Связи Ti-F ориентированы перпендикулярно к слою [169]. Получены также $\text{Ti}_4(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4\text{F}_2 \cdot \text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ti}_4(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4\text{F}_2 \cdot \text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$, построенные из TiO_6^- , TiO_5F -октаэдров, PO_4^- и $\text{PO}_3(\text{OH})$ -тетраэдров [182]. Оксифторофосфат титана $\text{Na}_3[\text{Ti}_2\text{P}_2\text{O}_{10}\text{F}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, выделенный в гидротермальных условиях, использовался в виде пленки как модификатор стеклокарбонового электрода и показал себя не только как переносчик электронов, но и как инициатор их переноса [155].

Фторофосфатометаллаты получены также добавлением при перемешивании в растворы элемента подгруппы титана фторидной составляющей, а затем медленно, по каплям, концентрированной фосфорной кислоты. Смеси выдерживали при комнатной температуре в течение не менее 7 суток, отфильтровывали, промывали и высушивали на воздухе [28, 45]. Выделенные осадки чрезвычайно мелкодисперсны, плохо раскристаллизованы и зачастую представляют собой смесь фаз. На рис. 1 схематично представлены поля образования ФФТ

с калием*. При низких м.о. F/Ti выделяется рентгеноаморфная фаза $K_3Ti_4O(OH)F_7(PO_4)_3 \cdot 5H_2O$, при высоких – гексафторотитанаты наряду с ФФТ (табл. 1). При содержании менее 8 мас.% TiO_2 и м.о. F/Ti=3 в отсутствие фтористоводородной кислоты и при F/Ti=4 в ее присутствии выделена кристаллическая фаза $K_2Ti_2O_{2.5}F_2PO_4 \cdot 2H_2O$. При высоких содержаниях титана (>8 мас.% TiO_2), помимо других фаз, образуется KCl. Фаза $K_2TiF_6 \cdot H_2O$ имеет рентгенограмму аморфизованного продукта.

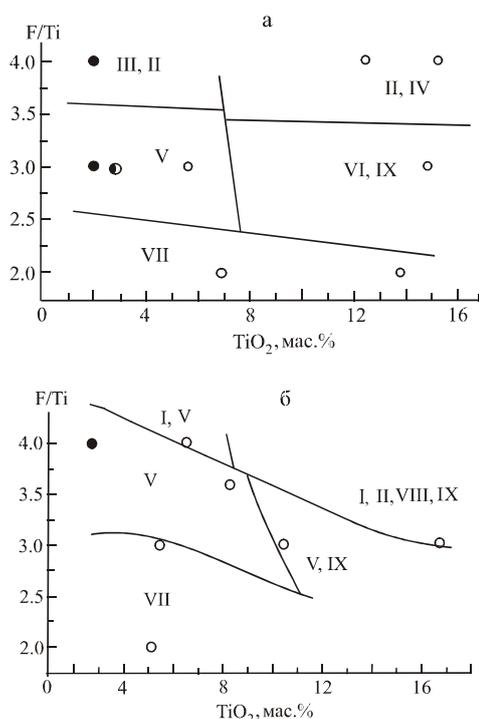


Рис. 1. Поля образования фаз в системе $TiOCl_2-H_3PO_4-KF(HF)-H_2O$.

Молярное отношение K/Ti в исходном растворе: а – более 1; б – 1. Кружочки – экспериментальные точки. Состав при м.о. PO_4^{3-}/Ti : светлые кружочки – 1.5; черные – 4; наполовину черные – 10. I – K_2TiF_6 ; II – $K_2TiF_6 \cdot H_2O$; V – $K_2Ti_2O_{2.5}F_2PO_4 \cdot 2H_2O$; VII – $K_3Ti_4O(OH)F_7(PO_4)_3 \cdot 5H_2O$; VIII – $KTiF_2PO_4 \cdot H_2O$; IX – KCl. Состав фаз III, IV, VI не установлен

*Здесь и далее использован метод изображения на плоскости в декартовой системе координат [89].

Таблица 1. Образование твердых фаз по разрезам систем $\text{TiO}_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-MF(HF)-H}_2\text{O}$ (M – K, Rb, Cs)

Исходный раствор, TiO_2 , мас. %	M^+/Ti , м.о.	F^-/Ti , м.о.	$\text{PO}_4^{3-}/\text{Ti}$, м.о.	Состав осадка					фазовый
				химический, мас. %					
				M^+	Ti(IV)	F^-	PO_4^{3-}	H_2O	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
С калием									
6.9	2*	2	1.5	16.6	28.7	6.3	33.7	14.8	VII
5.6	3	3	1.5	16.8	22.6	12.3	32.8	14.3	II, V
12.5	4	4	1.5	30.7	24.1	11.2	21.3	12.7	II, VII
14.8	3	3	1.5	23.8	25.0	11.1	29.5	9.6	VI, IX, II
15.2	4	4	1.5	30.2	22.6	16.7	22.3	8.3	II, IV
2	3	3	4	21.5	29.3	7.2	28.9	13.2	V
2	4	4	4	25.2	25.5	5.8	28.0	15.6	III, II
2.8	3	3	10	17.9	20.3	7.8	37.5	16.6	V
5.5	1	3	0.5	15.2	25.5	12.7	29.7	16.9	II, VII
5.7	1	3	1.5	13.5	22.7	15.1	34.0	14.9	VII
10.5	1	3	1.5	24.6	38.1	6.8	21.7	8.8	V, IX
16.7	1	3	1.5	17.8	19.8	14.7	37.2	10.4	I, II, IX, VIII
8.3	1	3.6	1.5	28.8	37.3	9.9	16.3	7.8	V
2.7	1	4	4	21.4	27.6	11.9	25.7	10.4	V

Таблица 1 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
С рубидием									
5.0	3.5	3.5	1.5	27.0	15.6	3.4	16.0	22.3	I, X
2.8	3	3	4	33.8	20.8	3.2	26.5	15.8	I, X, XI
8.5	1	3.5	1.5	30.1	20.2	3.9	29.8	16.0	I, XI
2.6	1	4	4	-	-	-	-	-	I, XI
С цезием									
4.9	3.5	3.5	1.5	37.1	36.1	5.1	7.7	14.1	I, XII
2.8	3	3	4	23.1	26.5	3.3	11.4	35.7	I, XII
3.6	1	3.5	1.5	21.6	25.1	8.5	18.1	11.0	XIII
2.9	1	4	4	-	-	-	-	-	I, XIII
<p>Примечание. Здесь и далее обозначения фаз: I – M_2TiF_6; II – $K_2TiF_6 \cdot H_2O$; V – $K_2Ti_2O_{2.5}F_2PO_4 \cdot 2H_2O$; VII – $K_3Ti_4O(OH)F_7(PO_4)_3 \cdot 5H_2O$; VIII – $KTiF_2PO_4 \cdot H_2O$; IX – KCl; XII – $Cs_2Ti_3O_2F_7PO_4 \cdot 6H_2O$; XIII – $CsTi_3O_3F_4PO_4 \cdot 3H_2O$. Состав фаз III, IV, VI, X, XI не установлен.</p> <p>*Добавлена HNO_3 до м.о. $HNO_3/Ti=2$.</p>									

Кристаллы ФФТК $K_2Ti_2O_{2.5}F_2PO_4 \cdot 2H_2O$ образуют сферолитоподобные образования. Для них на СЭМ-изображении видны пиноподобные частицы с квазиупорядоченной структурой с развитой поверхностью из кристаллических пластин наноразмерного диапазона (рис. 2). Их можно рассматривать также как полисинтетические двойники. ФФТК $K_2Ti_2O_{2.5}F_2PO_4 \cdot 2H_2O$ является производным известного фосфата $KTiPO_4$, в кристаллах которого часть PO_4 -групп замещена на F и O.

Фаза VI (состав не установлен) рентгеноаморфна и отмечена лишь в смеси с KCl и $K_2TiF_6 \cdot H_2O$. Фаза $K_3Ti_4O(OH)F_7(PO_4)_3 \cdot 5H_2O$ также аморфна, но получена индивидуально. Кристаллическая фаза среднего состава $KTiF_2PO_4 \cdot H_2O$ обнаружена как примесь к известным фазам K_2TiF_6 , $K_2TiF_6 \cdot H_2O$ и KCl (табл. П6), она мелкозерниста, слабоанизотропна. В смесях с гексафторотитанатами и (или) KCl, т.е. с фазами, не содержащими PO_4 - и Ti-O-, Ti-O-Ti-групп, обнаружены кристаллические фосфаты III и IV. Их присутствие установлено по рентгенограммам (табл. П6). Информацию об этих фазах можно получить из ИК-спектров (табл. П27; рис. П1).

В области $900-1200\text{ см}^{-1}$ в ИК-спектрах, где находит отражение PO_4 -группа [91], для всех ФФТ наблюдается либо одна интенсивная полоса со слабым перегибом (фазы VII, XI-XIII) и либо с более сильным перегибом (фазы IV, VI), либо две полосы (фазы III, V, VIII). Такие виды спектра характерны для трехзамещенной ортофосфатной группы, как у β - и γ - Li_3PO_4 с пониженной относительно T_d симметрией. ИК-спектры фаз VI, X, XI, $Cs_2Ti_3O_2F_7PO_4 \cdot 6H_2O$, $CsTi_3O_3F_4PO_4 \cdot 3H_2O$ сходны (рис. П1). Они различаются незначительно только по смещению максимумов поглощения. В них полоса в области частот $1000-1200\text{ см}^{-1}$ не расщеплена, что свидетельствует о тетраэдрическом строении PO_4^{3-} -иона, незначительно искаженного за счет его окружения (перегиб на полосе). В отличие от этих фаз, в спектре фазы $K_2Ti_2O_{2.5}F_2PO_4 \cdot 2H_2O$ в указанной области эта полоса расщеплена на две, но и в этом случае PO_4^{3-} -группа является анионом с симметрией C_{3v} , ИК-спектр фазы $K_2Ti_2O_{2.5}F_2PO_4 \cdot 2H_2O$ в области валентных фундаментальных колебаний PO_4 -групп ($900-1200\text{ см}^{-1}$) сходен со спектрами $FePO_4 \cdot 2H_2O$, $InPO_4 \cdot 2H_2O$ [99], а также двойных фосфатов $KMgPO_4 \cdot 6H_2O$, $KNiPO_4$, NH_4NiPO_4 [10]. При наличии PO_4 -тетраэдров установленные нами фазы, исходя из дробных значений м.о. F/Ti и O^{2-}/Ti , а также присутствия мостиков Ti-O-Ti (табл. П27), содержат полимеры.

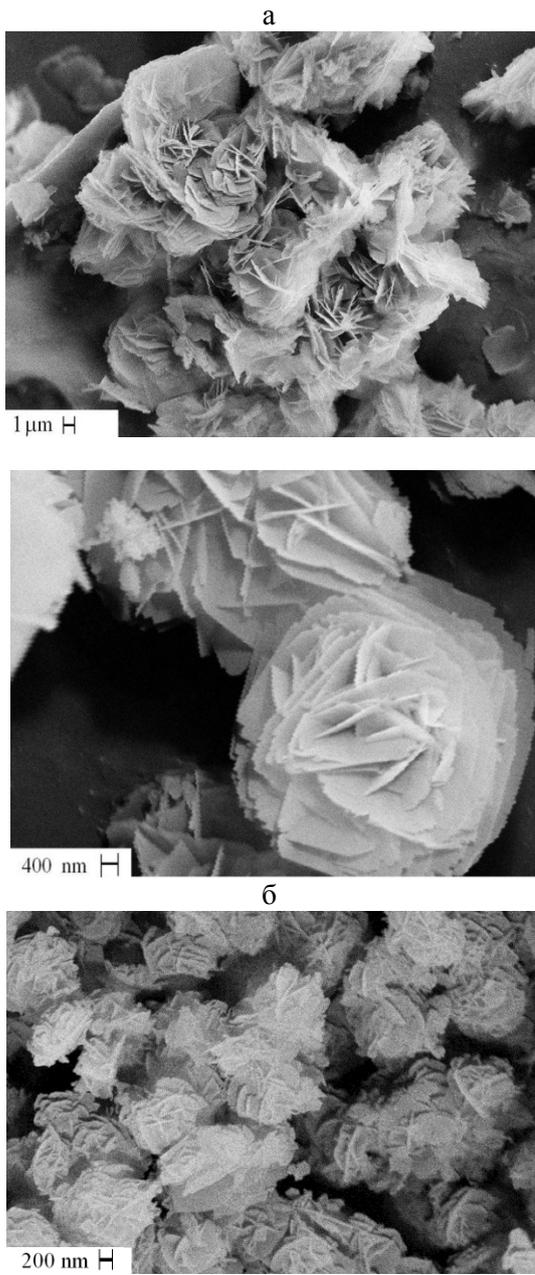


Рис.2. СЭМ-изображения фаз:
а – $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_{2.5}\text{F}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; б – $\text{KTiF}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [28]

В ИК-спектре фазы $K_3Ti_4O(OH)F_7(PO_4)_3 \cdot 5H_2O$ наблюдаются три полосы, которые относят к $\nu(Ti-F)$ и по аналогии с фторосульфатными соединениями циркония могут отражать наличие полиэдров TiO_2F_n [44]. В ИК-спектрах осадков с фазами IV-VI имеются полосы, относимые к $\nu(Ti-F)$, близкие по частоте, по-видимому, они содержат в своей структуре одинаковые полиэдры титана.

Для тригональных модификаций M_2TiF_6 полиэдр вокруг титана (TiF_6) – почти правильный октаэдр [65]. Для фторотитанатных фаз с K, Rb и Cs частоты 595, 585, 575 cm^{-1} соответственно обусловлены связями Ti-F. Частоты в этой области приписаны и для фторофосфатов, но для последних они относятся и к $\nu_4(PO_4)$. Учитывая, что в структуре соединения $(NH_4)_{0.16}K_{1.84}[Ti_2F_2(PO_4)_2(PO_3OH)]$ также содержатся октаэдры TiO_5F [179], полагаем, что и в рассматриваемых фторофосфатах имеют место подобные полиэдры.

Набор частот в области 1600-3800 cm^{-1} для всех ФФТ, кроме фаз III и $K_3Ti_4O(OH)F_7(PO_4)_3 \cdot 5H_2O$, соответствует колебаниям кристаллизационной воды. Для фаз III и $K_3Ti_4O(OH)F_7(PO_4)_3 \cdot 5H_2O$ имеется полоса с частотой 742 cm^{-1} , отнесенная к вращательным колебаниям воды, характерная для координированной к элементу-комплексобразователю. Для фаз VI и $K_3Ti_4O(OH)F_7(PO_4)_3 \cdot 5H_2O$ имеют место широкие ассиметричные полосы валентных колебаний воды. Для фаз III-V, VIII в области валентных колебаний воды $\nu(OH)$ полосы расщеплены, но различно. Узкую полосу относят к одиночным молекулам воды, а широкую к крупным ассоциатам с симметричными H-связями в полостях кристаллической решетки [44].

В ИК-спектрах для всех ФФТ имеются полосы пропускания в области 701-735 cm^{-1} , которые относят к связям Ti-O-Ti и Ti-O.

Осадки, содержащие рубидий или цезий, зачастую многофазны. Они содержат, помимо кристаллических фторотитанатов, аморфные оксо(гидроксо)фторофосфатотитанаты. Состав этих фаз, полученных в отсутствие фтористоводородной кислоты и в ее присутствии, различен. При уменьшении содержания катиона щелочного элемента в исходной смеси также меньше отношение M^+/Ti в аморфной фазе. Выделить

индивидуально аморфные фазы с рубидием не удалось, но по аналогии с цезиевыми соединениями они отмечены как две разные фазы X и XI. Фаза XI представляет собой оптически изотропный материал без определенного облика со средним показателем преломления 1.628.

Аморфная фаза $\text{Cs}_2\text{Ti}_3\text{O}_2\text{F}_7\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ серо-голубоватого цвета (табл. П24), она отделена механически от кристаллического фторотитаната Cs_2TiF_6 . Фаза $\text{CsTi}_3\text{O}_3\text{F}_4\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ также аморфна.

В отличие от ранее упомянутых средних солей, выделенных в гидротермальных условиях, при комнатной температуре в водных системах получены ФФТ только основного характера с м.о. M/Ti, равными 1.0, 0.66, 0.33 (табл. П1). ФФТ с M/Ti < 1.0 ранее не были известны, но были получены фосфатометаллаты титана $\text{MTi}_2(\text{PO}_4)_3$ [97] и фторофосфатометаллаты циркония, а также гафния, но с другими анионами или их соотношениями.

Все упомянутые ФФТ щелочных металлов содержат тетраэдрический ион PO_4^{3-} и полиэдры титана, содержащие связи Ti-F, Ti-O, а некоторые из них и мостиковый кислород, связывающий атомы титана Ti-O-Ti, т.е. имеют полимерный характер.

ГЛАВА 2

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЯ

Цирконий образует со фтором различные соединения: фториды, оксо(гидроксо)фториды, фтороциркониевые кислоты, фторометаллаты как с одного вида катионом [59], так и с двумя, например, $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiK}_{10}\text{Zr}_6\text{F}_{35} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_{4.5}\text{M}_{4.5}\text{Zr}_6\text{F}_{33} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (M – Li, K, Rb, Cs) [8, 22, 23]. Помимо фундаментального интереса фтористые соединения циркония имеют несколько важнейших практических применений, например, в качестве фторидных стекол. Вследствие низкой фонной энергии и высокой оптической прозрачности фторидоцирконатные стекла являются потенциальными кандидатами в качестве оптических телекоммуникационных устройств, оптических волокон, преобразовательных лазеров, оптических усилителей и сенсоров. Более того, у ряда фтористых соединений циркония обнаружены рентгенолюминесцентные свойства [19, 36]. Различные фторидные комплексы Zr(IV) и Hf(IV) испытываются в последние годы для потенциального использования в качестве ионных проводников, ферроэлектриков и люминофоров [135].

Известен ряд выделенных из растворов фосфатов $\text{ZrO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $11\text{ZrO}_2 \cdot 10\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $3\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $5\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, ZrOHPO_4 , $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [138]. Наличие в кристаллах $\text{M}^{\text{IV}}(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ цеолитоподобных полостей и подвижных протонов определяет возможность использования данных соединений в качестве кислотных катализаторов, протонопроводящих материалов, высокоселективных сорбентов [118]. Фосфат $(\text{H}_3\text{O})\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ обладает протонной проводимостью [133].

Ряд соединений фосфорной кислоты $\text{M}(\text{HPO}_4)_2$ (M – Ti, Zr, Hf) отличаются хорошими ионообменными свойствами, высокой селективностью, термической и радиационной устойчивостью [117]. Фосфатоцирконаты обладают катионной проводимостью. После высушивания при температуре $\sim 200^\circ\text{C}$ и последующего спекания таблеток электропроводность

$\text{NaZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CsHfF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре составила $3 \cdot 10^{-7}$ и $7 \cdot 10^{-8}$ См/см соответственно [79]. Фосфатометаллаты типа $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP) имеют повышенную устойчивость структур с ромбоэдрическим типом каркаса с максимально возможным числом заселяющих позиций для катионов из-за экономичного заполнения кристаллического пространства окта- и тетраэдрами, а также равномерно распределенными пустотами разного размера, удобными как для самого мелкого щелочного катиона Li^+ , так и для самого крупного Cs^+ [25]. В основе структуры ромбических NZP-фосфатов лежит каркас из одиночных октаэдров и PO_4 -тетраэдров. Структурообразующие фрагменты формируют колонки. Соседние аналогичные колонки объединяются в каркас путем обобществления концевых атомов кислорода PO_4 -тетраэдров: двумя вершинами эти полиэдры прикреплены к ребрам призмы и оставшимися двумя вершинами связаны с соседними колонками. Полости каркаса заселены низковалентными катионами. Экспериментально установлено, что в состав NZP-фосфатов могут входить катионы *s*-, *p*-, *d*-, *f*-элементов в степенях окисления от 1^+ до 5^+ . Изо- и гетеровалентные замещения в позициях Na и Zr в синтетических NZP-соединениях часто приводят к образованию твердых растворов [96]. Известны фосфатоцирконаты $\text{MZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (M – Li, Na), $\alpha\text{-Cs}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Cs}_3\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ [98, 170, карты 34-0196, 28-0356, 52-1181]. Выделены также сложные фосфаты циркония, содержащие Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Zn, Cu, Pb, Cd, Fe, Cr, Al, Sc [74, 123, 130], из которых $\text{M}^{2+}\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$ (M^{2+} – Mg, Ca, Sr, Ba) пригодны для получения керамики [94, 151].

Характерные для аналогов $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ свойства включают термическую устойчивость, малое и ультрамалое тепловое расширение, устойчивость к действию радиации. Такие соединения не разрушаются в воде, имеют малые скорости коррозии, обладают каталитической активностью и ионной проводимостью [77, 92]. Кристаллические вещества с такими свойствами представляют интерес в качестве конструкционных материалов для лазерных и космических технологий, атомной техники, при изготовлении подложек электронных микросистем, катализаторов, люминофоров, материалов медицинского назначения, а также в качестве устойчивых керамических форм отверждения отходов радиохимических

производств. Из них можно получать высокоплотную керамику с однородной микроструктурой [92, 96].

Целенаправленное изменение состава катионной и анионной частей сложных фосфатов позволяет варьировать размерные характеристики каркасных структур и межслоевых пространств в слоистых фазах и таким образом влиять на их различные свойства, в частности, на ионную подвижность, ионообменные процессы, каталитические и др. Ортофосфатометаллаты, содержащие анионы различных кислот, обладают катионообменными свойствами, но при полном отсутствии, например, сульфат-иона, теряют эту способность, т.е. HPO_4 -группа становится активной под влиянием группы SO_4 [110].

Известны смешаннолигандные фтористые соединения циркония с двухосновными анионами SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SeO_4^{2-} , CO_3^{2-} и HPO_4^{2-} [68, 69], а также с трехосновным PO_4^{3-} -ионом [174]. Наиболее изучены соединения, содержащие одновременно ионы F^- и SO_4^{2-} , образующиеся в сернокислых растворах соединений элементов подгруппы титана в присутствии фторидов щелочных элементов [58]. При этом в условиях «мягкого синтеза» выделено около 100 фторо- и фторосульфатометаллатов щелочных элементов, большинство из которых получено впервые. Исследование ряда соединений показало, что некоторые из них обладают интенсивной рентгенолюминесценцией. Потенциальными для применения на практике люминофорами являются гексафтороцирконаты $\text{M}_2\text{Zr}(\text{Hf})\text{F}_6$ ($\text{M} - \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), а также $\text{Rb}_3\text{Zr}_2\text{F}_9\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [19, 36]. При этом, с одной стороны, синтезированным материалам присуща относительно интенсивная РЛ в широком диапазоне длин волн, с другой – установлены возможности повышения эффективности РЛ, оптимизации ее спектра и временных характеристик за счет преобразования одних дефектов кристаллической решетки в другие, являющиеся центрами РЛ.

В настоящее время повышенное внимание уделяют синтезу сложных разноанионных фосфатов, в которых сочетаются анионы PO_4^{3-} и F^- . Описан новый класс соединений фосфатных фторидов. Класс фторофосфатов щелочных и поливалентных металлов представляет, помимо теоретического, практический интерес, так как могут проявлять ценные электрофизические свойства [90]. Фосфатные ионообменники на основе циркония получают из кислых фторидных растворов [171]. При этом возможно образование фторофосфатоцирконатов.

С использованием неводного [146] и гидротермального синтеза [176] получены с органическими катионами ФФЦ, в структуре которых содержатся октаэдры ZrO_6 , ZrO_4F_2 и тетраэдры PO_4 . ФФЦ синтезированы гидротермальным способом с различными аминами. Соединения описываются общими формулами $[amH_n]_{1/2}[Zr_2(HPO_4)(PO_4)_2F] \cdot H_2O$, где $n=2, 3$, и $[amH_n]_{1/2}[Zr_2(HPO_4)_2(PO_4)_2F_2] \cdot 1/2H_2O$, где $n=2$ [174] и $[(H_2en)_{0.5}][Zr_2(PO_4)_2(HPO_4)F] \cdot H_2O$ [136]. Выделены также разложением фтористых комплексов циркония $(NH_4)_4Zr(PO_4)_2F_2 \cdot H_2O$ ($Zr[(NH_4)_2PO_4]_2F_2 \cdot H_2O$), $(NH_4)_3Zr(PO_4)_2F \cdot 0.5H_2O$ [137].

Ряд ФФЦ получен в «мягких» условиях, при изучении систем $ZrO(NO_3)_2-H_3PO_4-MF-H_2O$ в диапазоне м.о. $F/Zr=2-6$. В качестве исходных веществ использовали: $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (ч.д.а.), MF (хч), 85%-ю H_3PO_4 (ч.д.а.). В растворы $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ при непрерывном перемешивании вводили MF . По достижении однородности смесей к ним добавляли H_3PO_4 . После выстаивания смесей в течение 7-45 суток полученные осадки отфильтровывали, промывали последовательно водой, спиртом и высушивали на воздухе. Содержание ZrO_2 в растворе рассчитывали с учетом H_3PO_4 до добавления MF .

Попытки синтеза фторосульфатоцирконатов лития не привели к желаемому результату [58, 156], поэтому системы $ZrO(NO_3)_2-H_3PO_4-LiF(HF)-H_2O$ было решено не изучать.

2.1. СИСТЕМЫ С НАТРИЕМ $ZrO(NO_3)_2-H_3PO_4-NaF(HF)-H_2O$

На рис. 3 схематично представлены поля образования фаз в системах с натрием [52]. Порядок введения компонентов в исходный раствор циркония оказывает существенное влияние. Так, при добавлении сначала фосфорной кислоты и затем NaF получена в основном аморфная фаза, а также фаза x , не содержащая нитратную группу (табл. 2). Наоборот, введение за фторидом натрия фосфорной кислоты в разбавленный раствор циркония при м.о. $PO_4^{3-}/Zr=0.5$ приводит к выделению осадка, содержащего значительное количество NO_3^- -ионов. При другом м.о. PO_4^{3-}/Zr разница также заметна. Так как на рис. 3 экспериментальные точки относятся только к смесям, в которые добавляли сначала MF , а затем H_3PO_4 , то точка для фазы x не представлена.

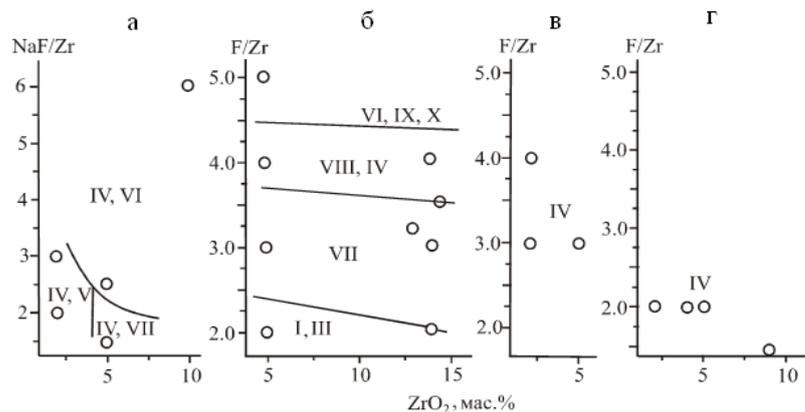


Рис. 3. Поля образования фаз по разрезам систем $ZrO(NO_3)_2-H_3PO-NaF(HF)-H_2O$.

Разрезы: а – м.о. $PO_4^{3-}/Zr=1.5$; б – м.о. $PO_4^{3-}/Zr=0.5$, $Na/Zr=1.0$; в – м.о. $PO_4^{3-}/Zr=1.0$, $Na/Zr=1.0$; г – $PO_4^{3-}/Zr=1.5$, $Na/Zr=1.0$. Обозначения полей: I – рентгеноаморфные; II – фаза x; III – фаза y; IV – $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$; V – $NaH_2Zr_3F_3(PO_4)_4 \cdot 3H_2O$; VI – $\beta-Na_5Zr_2F_{13}$; VII – $NaZr_2F_6(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$; VIII – $Na_7Zr_6F_{31} \cdot 12H_2O$; IX – фаза z; X – Na_3ZrF_7

Таблица 2. Образование твердых фаз по разрезам систем $ZrO(NO_3)_2-NaF(HF)-H_3PO_4-H_2O$

Исходный раствор, ZrO_2 , мас.%	Добавка NaF/Zr , м.о.	Состав осадка					фазовый	
		химический, мас.%						
		Na^+	$Zr(IV)$	F^-	PO_4^{3-}	H_2O		
1	2	3	4	5	6	7	8	
		м.о. $PO_4^{3-}/Zr=0.5$						
2	2* ¹	3.4	45.4	11.8	19.4	19.8	I, II	
2	2	3.2	35.93	7.9	11.6	33.7	I', III* ²	
		м.о. $PO_4^{3-}/Zr=1.5$						
2	2	5.6	37.8	7.6	40.4	8.5	IV, V	
2	3	1.5	45.6	10.4	34.9	7.6	V, VIII, IV	
2	3* ¹	5.5	35.6	15.6	36.1	7.2	IV, VI* ⁴	
5	1.5	5.5	34.6	12.2	34.0	13.6	VII, IV	
5	2.5* ¹	5.1	34.2	11.5	35.7	13.5	IV, VI	
10	6	5.2	36.9	13.4	37.2	7.4	IV, VI	

Таблица 2 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8
MF/Zr=1.0; PO ₄ ³⁻ /Zr=0.5							
5	2	6.7	28.7	4.8	24.6	24.0	I, III* ³
5	3	5.8	49.0	18.5	6.0	20.8	VII
5	4	5.5	-	14.0	-	10.8	VIII, IV
5	5	8.3	-	15.2	-	9.2	VI, IX, X
13	3.2	5.8	36.8	22.8	19.7	19.9	VII* ³
14	2	10.2	42.1	5.2	14.6	27.9	III, VII* ^{3,4}
14	3	6.2	36.5	25.3	13.2	18.8	VII* ³
14.5	3.5	11.1	42.6	23.5	14.2	17.9	VII, VIII
14	4	7.7	41.7	19.5	16.8	14.3	VIII, IV
MF/Zr=1.0; PO ₄ /Zr=1.0							
2	3	0.8	29.0	4.9	58.6	6.8	IV
2	4	-	-	-	-	-	IV
5	3	-	-	-	-	-	IV
MF=1.0; PO ₄ /Zr=1.5							
2	2	1.5	28.1	1.8	58.3	10.3	IV
4	2	4.0	30.1	3.5	53.6	8.7	IV
5	2	2.5	34.30	1.8	49.1	12.4	IV
9	1.5	-	-	-	-	-	IV
<p>Примечание. Обозначение фаз: I – рентгеноаморфные; II – фаза x; III – фаза y; IV – Zr(HPO₄)₂·H₂O; V – NaH₂Zr₃F₃(PO₄)₄·3H₂O; VI – β-Na₅Zr₂F₁₃; VII – NaZr₂F₆(PO₄)₄·4H₂O; VIII – Na₇Zr₆F₃₁·12H₂O; IX – фаза z; X – Na₃ZrF₇.</p> <p>*¹Сначала добавлена H₃PO₄, затем NaF. *²Образец содержал 7.7% NO₃⁻. *³Образцы содержали ~3% NO₃⁻. *⁴Фазы мало.</p>							

Рентгеноаморфных фаз, по крайней мере две. Одна из них содержит нитратную группу (фаза I'), другая без нее (фаза I). Они выделены только в смеси с фазами x и y. Состав осадка с фазой I – NaZrO_{0.5}F(PO₄)₄·4H₂O (в осадке ~4% по объему примеси фазы y). Фаза имеет средний показатель преломления N=1.582. ИК-спектр фазы I' сходен с спектром K₂Zr₃O₃F₂(HPO₄)₂(NO₃)₂·H₂O (рис. П5) [38].

Фазы x и y кристаллические (табл. П8). Индивидуально они не выделены. Фаза x с показателями преломления N>1.545 и <1.561 имеет волнистое погасание, вероятно, вызванное слоистым характером осадка (рис. 4а). Так как эта фаза выделена

в иных условиях, ее экспериментальная точка на рис. 3 не отражена. ИК-спектр фазы Г с примесью фазы у отражает наличие двух типов воды (полосы 1632 и 1.544 см⁻¹).

Кислый $\text{NaH}_2\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в виде шаровидных частиц, состоящих из анизотропных пластинчатых кристаллов (рис. 4в). Эти частицы с размером зерен 1.5-10 мкм образуются в смеси с гидрофосфатом $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. От фосфата они отделены механически под бинокляром. На СЭМ-изображении частицы ФФЦ имеют губчатую структуру и состоят из стохастического скопления пластинок. Химический состав установлен микрозондовым анализом, а также с использованием термогравиметрии. Судя по ИК-спектру в области валентных колебаний воды, где имеется две полосы поглощения, фаза содержит воду с различными по силе Н-связями (рис. П3).

При малом содержании фосфатных ионов в растворе ($\text{PO}_4^{3-}/\text{Zr} < 2$) их не хватает для связи с цирконием в фосфат. Избыток циркония образует фтороцирконат $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$ даже при низком отношении $\text{NaF}/\text{Zr} = 2.5$ (рис. 3). Кристаллы оптически изотропны и имеют показатель преломления $N < 1.420$. Кристаллооптические данные не противоречат составу $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$ и подтверждают, что осадок состоит из фосфата и фтористого соединения циркония.

Фаза $\text{NaZr}_2\text{F}_6(\text{PO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ имеет кристаллы короткопризматического габитуса, однородные по размерам (3-9 мкм) (рис. 4б). Отмечаются механические агрегаты и крестообразные двойники. Рентгенограмма фазы $\text{NaZr}_2\text{F}_6(\text{PO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, как и фаз $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaH}_2\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, содержит интенсивный пик при малом угле (табл. П9). Общий вид ИК-спектра фазы $\text{NaZr}_2\text{F}_6(\text{PO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рис. П3) аналогичен спектрам цезиевых солей $\text{CsMe}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (М – Zr, Hf) [46, 48]. В области 900-1200 см⁻¹ ИК-спектра сильная узкая полоса поглощения имеет вид, сходный с полосой для трехзамещенного фосфата лития [99], но она расщеплена. Дублетное строение полос PO_4 -группы может быть объяснено давидовским расщеплением из-за упаковки нескольких молекулярных единиц ($z=8$) в элементарной ячейке кристалла [102]. Симметрия тетраэдрической PO_4 -группы понижена, но группа не координирована к цирконию.

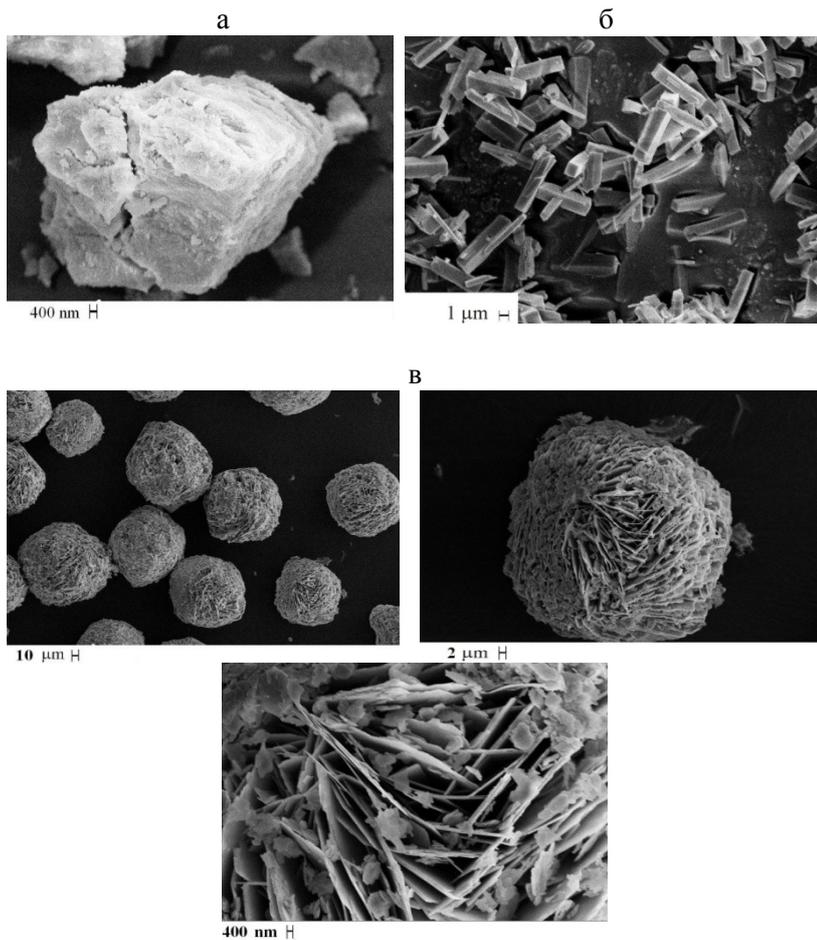


Рис.4. СЭМ-изображения кристаллов ФФЦН:

а – фаза x ; б – $\text{NaZr}_2\text{F}_6(\text{PO}_4)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$; в – $\text{NaH}_2\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$
 (а и б – фото А.Т.Беляевского, в – В.В.Семушина)

Полосы в области $400\text{-}540\text{ см}^{-1}$ относят к валентным колебаниям координированных к элементу-комплексообразователю атомов фтора [44]. Такие полосы имеются в спектрах рентгеноаморфных фаз, кристаллических, $\text{NaH}_2\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaZr}_2\text{F}_6(\text{PO}_4)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и фазы z , являющихся фторофосфатами. Помимо PO_4 -групп, в их структуре должны быть октаэдры, содержащие связи Zr-F . Характер полос в области $3000\text{-}3600\text{ см}^{-1}$

валентных колебаний $\nu(\text{OH})$ сходен с таковым для $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [99, 110]. Фаза $\text{NaZr}_2\text{F}_6(\text{PO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ содержит, по крайней мере, два вида молекул воды (деформационная полоса имеет порожек). Вероятно, в ней присутствует кристаллизационная и сорбированная вода.

Существование натриевого соединения $\text{NaZr}_2\text{F}_6(\text{PO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и аналогичного состава цезиевых дает основание предположить возможность выделения подобных соединений с калием и рубидием. Соединения $\text{MZr}_2\text{F}_6(\text{PO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ можно рассматривать как производные известных фосфатов $\text{MZr}_2(\text{PO}_4)_3$ [154], в которых две ортофосфатные группы замещены фтором. Фаза z , по данным ИКС, является фосфатом или фторофосфатом, содержащим воду. Она образуется в небольшом количестве в смеси с фтороцирконатами.

Отмечено существование фаз x , y , z , состав которых не определен, так как они выделяются смеси с другими фазами (табл. П8). При комнатной температуре выделены кристаллические гидрофосфат циркония $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, фтороцирконаты $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$, $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, фторофосфатоцирконаты $\text{NaH}_2\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaZr}_2\text{F}_6(\text{PO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и аморфный $\text{NaZrO}_{0.5}\text{F}(\text{PO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (условный состав).

Соединения $\text{Me}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} - \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) отличаются хорошими ионообменными свойствами, высокой селективностью, термической и радиационной устойчивостью [94]. Для получения $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в кристаллическом состоянии аморфный фосфат циркония кипятят в 8 М растворе фосфорной кислоты в течение 120 ч [111]. В системе $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{NaF}(\text{HF}) - \text{H}_2\text{O}$ кристаллический гидрофосфат циркония образуется при комнатной температуре.

2.2. СИСТЕМЫ С КАЛИЕМ

2.2.1. $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{KF} - \text{H}_2\text{O}$

Характерные данные по составам исходных смесей и выделенных осадков, которые содержат в ряде случаев 3-4 фазы, представлены в табл. 3 [38, 56]. На рис. 5 схематично изображены поля образования фаз. Обозначения полей соответствуют преобладающим фазам. Небольшое количество примесей не указано. Так, в поле K_3ZrF_7 и $\text{KZr}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ осадки содержат также K_2ZrF_6

и KNO_3 . При низких м.о. $\text{PO}_4^{3-}/\text{Zr}$ и KF/Zr образуются рентгеноаморфные фазы и фаза $\text{KZr}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 5а). В ряде случаев при низких концентрациях циркония (~5% ZrO_2) наряду с аморфной ФФЦК отмечена сокристаллизация незначительных количеств K_2ZrF_6 и K_3ZrF_7 . С ростом м.о. KF/Zr содержание фтороцирконатов повышается. При $\text{KF}/\text{Zr}=2-3$ среди фтороцирконатов преобладает K_2ZrF_6 , при более высоких значениях – K_3ZrF_7 .

Таблица 3. Образование твердых фаз по разрезам систем $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-KF}(\text{HF})\text{-H}_2\text{O}$

Исходный раствор, ZrO_2 , мас.%	Добавка KF, F/Zr, м.о.	Состав осадка							фазовый
		химический, мас.%							
		K^+	Zr(IV)	F	PO_4^{3-}	NO_3^-	H_2O		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
м.о. HF/Zr=0; $\text{PO}_4^{3-}/\text{Zr}=0.5$									
4.9	1.0	18.7	-	14.8	19.9	2.5	5.2	IX, II	
5.0	2.1	11.3	30.5	10.7	15.0	12.4	23.4	IX	
5.7	5.3	25.3	34.4	16.5	16.7	-	7.1	VI, I, II	
9.7	1.0	9.9	34.7	4.5	27.6	18.6	4.7	XI, V*	
10.5	2.1	26.9	15.9	9.9	4.7	24.0	18.7	X, V	
11.7	3.1	23.2	29.0	14.8	13.2	14.15	9.8	II, V, XV	
15.0	1.0	4.9	37.7	6.3	24.0	22.4	4.8	XII, XV*	
23.4	4.2	-	-	-	-	-	-	I, II	
м.о. HF/Zr=0; $\text{PO}_4^{3-}/\text{Zr}=1.0$									
1.7	2	-	-	-	-	-	-	VIII, VII, IV	
2	2	-	-	-	-	-	-	VII	
7	2	-	-	-	-	-	-	VII	
м.о. HF/Zr=0; $\text{PO}_4^{3-}/\text{Zr}=1.5-2.0$									
4.6	1.0	13.5	-	4.9	53.8	-	-	VII	
5.0	2.0	13.8	28.8	8.6	49.1	-	-	VII	
4.9	3.1	13.7	-	8.8	45.0	-	-	VII	
5.1	4.8	-	-	-	-	-	-	VII, II	
8.4	2.4	16.2	-	7.4	40.7	-	-	VII, II	
9.9	4.8	23.0	36.8	13.5	19.0	1.9	0.77	II, VII	
10.9	6.0	26.9	40.2	20.3	18.1	10.8	-	II, I, XIII	
м.о. HF/Zr=2-6; $\text{PO}_4^{3-}/\text{Zr}=0.5$; K/Zr=1									
4.4	2.1	8.6	40.3	10.3	13.6	12.5	-	X, II*	
4.9	3.1	-	-	-	-	-	-	IV, II, V, XIV	

Таблица 3 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
5.0	5.2	-	-	-	-	-	-	IV
5.4	6.6	-	-	-	-	-	-	IV, II
10.0	2.1	11.8	27.3	11.4	22.0	15.3	-	V, VI
10.6	5.2	-	-	-	-	-	-	IV
15.8	3.1	-	-	-	-	-	-	IV, XIV
16.2	4.2	-	-	-	-	-	-	III
м.о. HF/Zr=2-6; PO ₄ ³⁻ /Zr=1.6; K/Zr=1-3								
4.6	2.1* ¹	13.9	29.6	6.8	51.5	-	-	VII
4.9	4.2* ²	-	-	-	-	-	-	IV, VII
9.3	3.1* ¹	-	-	-	-	-	-	IV, XIV
5.0	4.2* ³	-	-	-	-	-	-	II, VII
<p>Примечание. Обозначение фаз: I – K₃ZrF₇; II – K₂ZrF₆; III – δ-KZrF₅; IV – KZrF₅·H₂O; V – фаза x; VI – фаза y; VII – K₃H₃Zr₃F₃(PO₄)₅; VIII – KZr₂F₃(PO₄)₂·2H₂O; IX – K₄Zr₄O_{2.5}(HPO₄)₂(NO₃)₃·6H₂O; X – фаза z; XI – K₂Zr₃O₃F₂(HPO₄)₂(NO₃)₂·H₂O; XII – KZr₃O_{1.5}F₃(HPO₄)₂(NO₃)₃·2H₂O; XIII – фосфатонитрат неустановленного состава; XIV – Zr(HPO₄)₂·0.5H₂O (170, карта 82-1422); XV – KNO₃. Молярное отношение K/Zr равно: *¹ – 1, *² – 2, *³ – 3.</p>								
*Незначительное количество фазы.								

Фторофосфатоцирконат калия **KZr₂F₃(PO₄)₂·2H₂O** состоит из анизотропных одноосных кристаллов с отрицательным погасанием (табл. П25). Фаза выделена лишь в смеси с другими фазами. Ее рентгенограмма, представленная для ее смеси с аморфной фазой z, сходна с рентгенограммой KNH₂F₃(PO₄)₂·2H₂O (табл. П10, П19). Предполагаемая формула циркониевому соединению приписана по аналогии с ним. ИК-спектр осадка с фазой KZr₂F₃(PO₄)₂·2H₂O получен для ее смеси с фазами, не содержащими фосфатных групп (рис. П4). Он также сходен со спектром гафниевого соединения, если учесть, что полоса, относимая к нитратной группе, принадлежит примеси KNO₃. Судя по ИК-спектру, фаза KZr₂F₃(PO₄)₂·2H₂O содержит PO₄-группу. По аналогии с гафниевым соединением методом РФА установлено существование KZr₂F₃(PO₄)₂·2H₂O в осадке, содержащем также примерно 10% по объему K₃H₃Zr₃F₃(PO₄)₅ и незначительное количество фтороцирконата калия KZrF₅·H₂O (на рис. 5 его поле не отмечено).

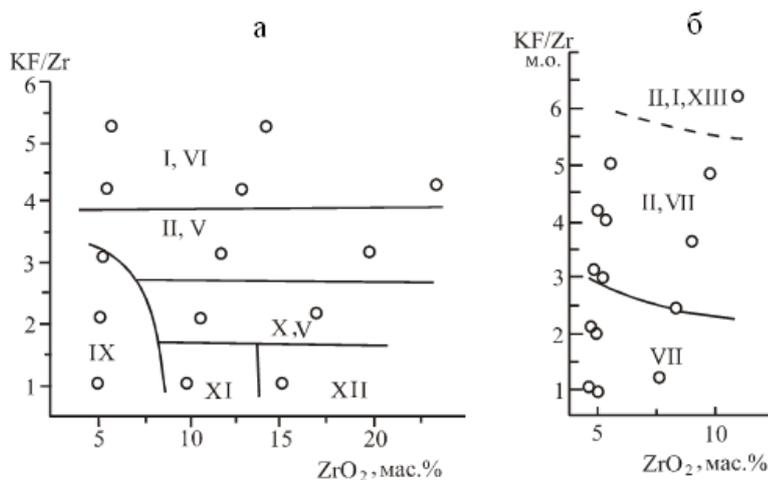


Рис. 5. Поля образования фаз по разрезам системы $ZrO(NO_3)_2-H_3PO_4-KF-H_2O$.

Молярное отношение PO_4^{3-}/Zr : а – 0.5; б – 1.5-2.0. Здесь и на рис. 7 обозначение полей:

I – K_3ZrF_7 ; II – K_2ZrF_6 ; III – $\delta-KZrF_5$; IV – $KZrF_5 \cdot H_2O$; V – фаза x; VI – фаза y; VII – $K_3H_3Zr_3F_3(PO_4)_5$; VIII – $KZr_2F_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$; IX – $K_4Zr_4O_{2.5}(HPO_4)_2(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$; X – фаза z; XI – $K_2Zr_3O_3F_2(HPO_4)_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$; XII – $KZr_3O_{1.5}F_3(HPO_4)_2(NO_3)_3 \cdot 2H_2O$, XIII – фосфатонитрат неуставленного состава, XIV – $Zr(HPO_4)_2 \cdot 0.5H_2O$ (170, карта 82-1422), XV – KNO_3 . Пунктирная линия ограничивает предполагаемое поле образования смеси K_2ZrF_6 , K_3ZrF_7 и фосфатонитрата

Фаза x выделена лишь в смеси с другими фазами (табл. 3). Рентгенограммы фаз x, $KZr_2F_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ и $KHf_2F_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ сходны (табл. П10, П19). Отсюда можно предположить, что фаза x имеет состав, аналогичный соединениям **$KZr_2F_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$** и **$KHf_2F_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$** . В облике ФФЦК $KZr_2F_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ отмечается тенденция к округлости, как у аналогичного соединения гафния (см. гл. 3).

Имеется ряд рентгеноаморфных фаз (или это фазы переменного состава), для которых найдены разные показатели преломления (табл. П25).

Фаза y аморфна, отмечена при высоких отношениях KF/Zr (>5) лишь в сочетании с фтороцирконатами. В отличие от других аморфных фаз, которые получены при м.о. $KF/Zr=1-2$,

ее состав не установлен. ИК-спектр фазы содержит размытое поглощение в области $959-1200\text{ см}^{-1}$, свидетельствующее о наличии фосфатных групп. В спектре отсутствуют полосы нитратной составляющей и оксогрупп.

Фаза z также аморфна. Она найдена в смеси с кристаллической фазой x. Ее состав не установлен.

Фторофосфатонитрату $\text{K}_4\text{Zr}_4\text{O}_{2.5}\text{F}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ присуща голубоватая окраска. В ИК-спектре (табл. П27; рис. П5) практически отсутствует поглощение в области $400-550\text{ см}^{-1}$, характерное для концевых атомов фтора, однако оно наблюдается при 352 см^{-1} и может быть отнесено к мостиковым атомам фтора [58].

Фаза $\text{K}_2\text{Zr}_3\text{O}_3\text{F}_2(\text{HPO}_4)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ осаждается в виде геля, который после высушивания превращается в стеклообразный продукт. Методом кристаллооптического анализа в нем обнаружено незначительное количество KNO_3 , которое практически не фиксируется методом РФА.

Фаза $\text{KZr}_3\text{O}_{1.5}\text{F}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ является слабоанизотропным веществом с волнистым погасанием. Ее состав так же, как $\text{K}_2\text{Zr}_3\text{O}_3\text{F}_2(\text{HPO}_4)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_4\text{Zr}_4\text{O}_{2.5}\text{F}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, установлен для осадков, не содержащих кристаллических примесей.

ИК-спектры фаз $\text{K}_4\text{Zr}_4\text{O}_{2.5}\text{F}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Zr}_3\text{O}_3\text{F}_2(\text{HPO}_4)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{KZr}_3\text{O}_{1.5}\text{F}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ содержат полосы при 1220 см^{-1} , которые относят к $\delta(\text{POH})$ [99, 123]. По-видимому, эти соединения следует отнести к полимерным, содержащим гидроксильные и кислые ортофосфатные группы [110]. Значительное содержание ионов NO_3^- и F^- в осадках, наличие полос в ИК-спектрах в интервалах $1380-1400\text{ см}^{-1}$ (относятся к NO_3^-), $800-900\text{ см}^{-1}$ (ZrO), а также при 3600 см^{-1} $\nu(\text{OH})$ позволяют считать эти фазы оксо(гидроксо)фторогидрофосфатонитратоцирконатами. В таком случае этим соединениям следует приписать следующие формулы $\text{K}_4\text{Zr}_4\text{O}_{2.5}\text{F}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Zr}_3\text{O}_3\text{F}_2(\text{HPO}_4)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KZr}_3\text{O}_{1.5}\text{F}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ соответственно. Установить состав и строение других рентгеноаморфных фаз не представляется возможным, так как они образуются в сочетании с несколькими примесями.

При $\text{PO}_4^{3-}/\text{Zr}=1.5-2.0$ и низких м.о. $\text{KF}/\text{Zr} (<2.5)$ образуется фаза $\text{K}_3\text{H}_3\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$ (рис. 6). При более высоких м.о. KF/Zr кристаллизуется смесь фаз K_2ZrF_6 и $\text{K}_3\text{H}_3\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$.

В поле этих фаз, примыкающем к границе образования фазы $K_3H_3Zr_3F_3(PO_4)_5$, преобладает последняя. С ростом м.о. KF/Zr ее содержание убывает. ИК-спектр этой фазы не содержит полос поглощения, относимых к колебаниям воды (рис. П4), в то же время содержит полосы, типичные для фосфатных групп (табл. П27). Учитывая малое количество полос, это могут быть трехзамещенные группы PO_4^{3-} , а также одновременно двухзамещенные группы HPO_4^{2-} (наличие полосы 1220 см^{-1}). Однако в спектре отсутствуют другие полосы, относимые к $\nu(OH)$. Кроме того, фаза $K_3H_3Zr_3F_3(PO_4)_5$ на воздухе при длительном выдерживании частично теряет HF. Эти два факта позволяют предположить, что соль является кристаллосольватом $K_3Zr_3(PO_4)_5 \cdot 3HF$, подобно $(NH_4)_4MZr_3F_{17} \cdot 2HF$ (M – Li, Na) [8, 69].

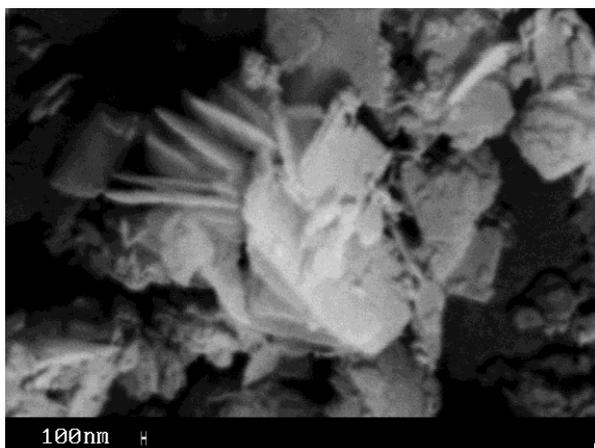
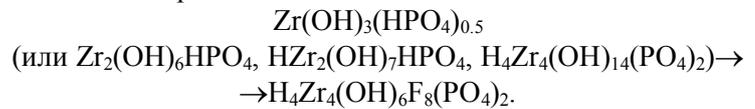


Рис. 6. СЭМ-изображение фазы $K_3H_3Zr_3F_3(PO_4)_5$ (фото А.Т. Беляевского)

При больших значениях м.о. KF/Zr (~6) в осадке, помимо фтороцирконатов, наблюдается кристаллический **фосфатонитрат**. По ИК-спектру он содержит фосфатные (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-}) и нитратную группы (табл. П27). Его рентгенограмма не совпадает с известными, но состав фазы не установлен, так как она не выделена в чистом виде.

Можно констатировать, что в изученных интервалах отношений формулообразующих компонентов имеют место аморфные полимерные соединения, которые по аналогии с фосфатами основного характера [110] могут найти применение

как прекурсоры при получении ионообменных материалов, стекол, оптических волокон, неорганических мембран и т.д. Этим соединениям присущи в значительных количествах ионы K^+ и NO_3^- . Кроме того, ФФЦК в ряде случаев содержат фосфатную группу с большими м.о. PO_4^{3-}/Zr (0.66 и 1.67), чем в исходных растворах (0.5 и 1.0 соответственно). Как известно, гидраты основных ортофосфатов циркония обладают гидроксильными группами, что подтверждается способностью этих соединений к анионному обмену. При этом наличие гидрофосфатных групп объясняет их способность к катионному обмену. Для соединений основного характера число гидроксильных групп будет больше, чем HPO_4 -групп. Можно было бы предположить на примере аморфных фаз $Zr(OH)PO_4^*$ или $Zr(OH)_3(HPO_4)_{0.5}$, что часть OH-групп заменена атомами фтора. Так, для последнего соединения это происходит по схеме



Часть OH-групп в результате анионного обмена замещена нитратными группами, а протон гидрофосфатных групп вследствие катионного обмена замещен на калий, в итоге образуется соединение сложного состава $K_4Zr_4O_{2.5}F_8(HPO_4)_2(NO_3)_3$. Подобные рассуждения применимы и для других фаз основного характера.

В системе $ZrO_2-H_2SO_4-KF-H_2O$ фтороцирконаты K_2ZrF_6 и K_3ZrF_7 образуются при высоких м.о. KF/Zr (≥ 6), близких к стехиометрии этих соединений [58]. В изучаемой системе образование гекса- и гептафтороцирконатов калия наблюдается даже при м.о. $KF/Zr=1$, что может быть объяснено перераспределением компонентов между фазами – аморфной ФФЦК и оставшейся частью циркония, переходящей во фтороцирконаты. По-видимому, сначала образуются малорастворимые фосфаты циркония, но так как PO_4^{3-} ионов недостаточно для связывания всего оставшегося циркония, последний реагирует с ионами фтора и калия, которых оказывается достаточно для образования фтороцирконатов, т.е. м.о. F/Zr возрастает до 6-7. Роль фосфатных анионов в образовании фтористых соединений проявляется и в присутствии фтористоводородной кислоты (рис. 7). Фтороцирконат образуется при более низких отношениях F/Zr , чем в отсутствие фосфатных ионов.

* Здесь и далее молекулы воды опущены.

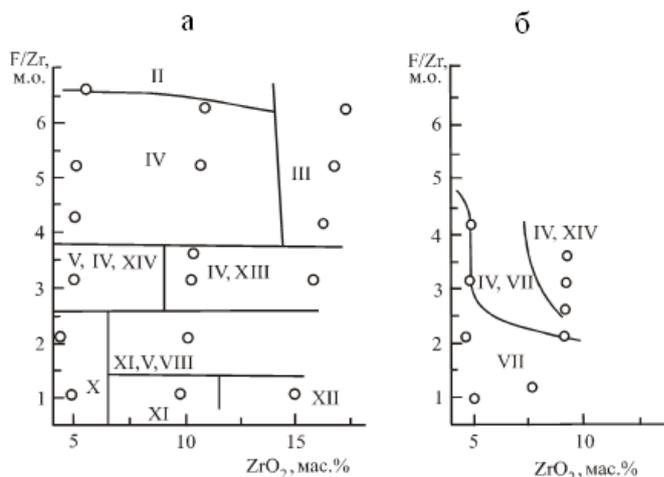


Рис.7. Поля образования фаз по разрезам системы $ZrO(NO_3)_2-H_3PO_4-HF-KF-H_2O$.

Молярное отношение: а – $KF/Zr=1$ и $PO_4^{3-}/Zr=0.5$; б – $KF/Zr=1-3$ и $PO_4^{3-}/Zr=1.6$

Сопоставление разрезов системы при отношениях PO_4^{3-}/Zr , равных 0.5 и 1.5-2.0, позволяет сделать заключение, что увеличение м.о. PO_4^{3-}/Zr в исходном растворе приводит к раскристаллизации аморфных фаз с изменением состава в сторону перехода фаз основного характера в средние, а затем в кислые соли. При этом отсутствует координация NO_3 -групп и увеличивается доля фосфатных групп в соединении, причем их содержание примерно соответствует м.о. PO_4^{3-}/Zr в исходном растворе, и соединения обезвоживаются.

Таким образом, изучаемую систему в основном можно разбить на три подсистемы. При низких отношениях F/Zr (<2.5) она фторофосфатная, при средних (2.5-3.8) в системе независимо друг от друга образуются фторидные и фторофосфатные фазы, т.е. имеет место сочетание фторофосфатной и фторидной подсистем, а при высоких (>3.8) фосфатная составляющая системы практически не наблюдается и система ведет себя как чисто фторидная с образованием преимущественно фтороцирконатных фаз, но при этом возможно присутствие нитратной составляющей, что отличает ее от изученной ранее фторидно-сульфатной системы $ZrO_2-H_2SO_4-KF-H_2O$ [32, 54].

2.2.2. $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-HF-KF-H}_2\text{O}$

При м.о. $\text{HF/Zr}=2\text{-}6$, низком м.о. $\text{PO}_4^{3-}/\text{Zr}=0.5$ и малой добавке KF ($\text{KF/Zr}=1$), как и в системе без HF, образуется смесь фторофосфатных фаз x и рентгеноаморфных фаз (рис. 7а) [38]. Увеличение м.о. F/Zr приводит к образованию сначала фаз $\text{KZrF}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, а затем фтороцирконатов (фазы $\text{KZrF}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $\delta\text{-KZrF}_5$), но при малых концентрациях циркония преобладает аморфная фаза в присутствии с фазами $\text{KZrF}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, а также имеется примесь K_2ZrF_6 . При м.о. $\text{PO}_4^{3-}/\text{Zr}=1.5$ и $\text{F/Zr}<3$, как и в системе без HF, образуется фаза $\text{K}_3\text{H}_3\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$, а при $\text{F/Zr}>3$ – фазы $\text{KZrF}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (рис. 7б).

При малом содержании ионов калия (м.о. $\text{KF/Zr}=1$) и замене части KF на HF образование гексафтороцирконата происходит при более высоких отношениях F/Zr в растворе, чем требуется по стехиометрии для образования твердой фазы (рис. 7). По-видимому, если в отсутствие HF превалирующую роль играют анионы, то в присутствии HF проявляется роль катиона. При этом ($\text{F/Zr}>2$) изменяется состав фосфатной фазы, которая из аморфной становится кристаллической фазой ($\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$), не содержащей калия. При высоких м.о. $\text{F/Zr}(>4)$ и соответственно высокой концентрации ионов H^+ фосфатная фаза не наблюдается, вероятно, вследствие конкурирующего действия ионов фтора и ее повышенной растворимости.

2.3. СИСТЕМА С РУБИДИЕМ $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-RbF-H}_2\text{O}$

В табл. 4 выборочно представлены составы исходных смесей и выделенных осадков, а на рис. 8 схематично изображены поля образования фаз [34, 51].

При $\text{PO}_4^{3-}/\text{Zr}=0.5$ в основном наблюдается образование осадков, содержащих две фазы, одна из которых аморфная, а другая кристаллическая. Такое сочетание позволило установить рентгенограмму кристаллической фазы $\text{RbZrF}_2\text{PO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (табл. П11). В области образования фаз $\text{Rb}_2\text{Zr}_3\text{OF}_6(\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{RbZrF}_2\text{PO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ последняя фиксируется в малом количестве. Переход от одной аморфной фазы к другой происходит постепенно.

Таблица 4. Образование твердых фаз по разрезам системы
 $ZrO(NO_3)_2-H_3PO_4-RbF-H_2O$

Исходный раствор, ZrO_2 , мас. %	Добавка F/Zr, м.о.	Состав осадка						фазовый
		химический, мас. %						
		Rb ⁺	Zr(IV)	F ⁻	PO ₄ ³⁻	NO ₃ ⁻	H ₂ O	
м.о. PO ₄ ³⁻ /Zr=0.5								
2	1	3.68	35.5	7.63	22.9	12.7	17.6	VIII, VII
2	4	-	-	-	-	-	-	VI, IV
5	1	1.9	40.9	3.6	32.1	6.0	15.5	VIII, VII
5	2	9.9	39.3	7.9	27.0	4.6	11.3	VI, IV
5	3	-	-	-	-	-	-	I, VI
5	4	-	-	-	-	-	-	I, II, VI
5	4 мелк	26.4	31.9	12.2	22.7	2.5	4.3	VI
5	5 кр	40.8	22.2	19.7	5.5	12.1	0.2	I
10	1	10.8	31.7	3.3	29.6	10.2	14.6	VII, VIII
10	3	-	-	-	-	-	-	I, IV, VI
10	4	-	-	-	-	-	-	I, VI
м.о. PO ₄ ³⁻ /Zr=1								
2	2	22.0	32.6	3.9	39.6	0	1.8	III
2	3	25.5	32.6	7.4	32.4	0	2.2	IV, III
2	4	25.8	31.3	8.2	31.3	0	3.3	IV
2	5	26.8	30.4	11.8	28.1	0	2.8	IV
5	2	17.4	31.9	9.0	33.4	4.5	3.9	V, IX
5	4	-	-	11.8	-	-	2.2	IV, III
м.о. PO ₄ ³⁻ /Zr=1.5								
2	4	22.8	29.2	4.9	39.7	2.9	0.4	III
2	5	26.2	31.4	9.7	28.5	0	4.2	IV
м.о. PO ₄ ³⁻ /Zr=2								
2	2	23.3	31.0	3.3	41.8	0	0	III
2	3	23.6	26.8	2.4	41.5	5.1	0.3	III
2	4	-	-	-	-	-	-	III
2	5	28.43	30.8	8.2	29.2	0	3.3	IV
5	2	-	-	-	-	-	-	III
5	3	22.3	28.3	7.6	40.6	0	1.2	III
5	4	17.0	38.5	9.6	28.6	4.7	6.3	V, IX

Примечание. Обозначения фаз: I – $ZrF_4 \cdot RbNO_3 \cdot Rb(PO_4)_{0.33}$; II – фаза x; III – $Rb_3H_3Zr_3F_3(PO_4)_5$; IV – $RbZrF_2PO_4 \cdot 0.5H_2O$; V – $RbZr_3F_4(PO_4)_3 \cdot 1.5H_2O$; VI – $Rb_2Zr_3OF_6(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$; VII – $RbZr_3OF_3(PO_4)_2(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$; VIII – $Zr_3OF_3(PO_4)_2NO_3 \cdot nH_2O$; IX – $RbNO_3$.

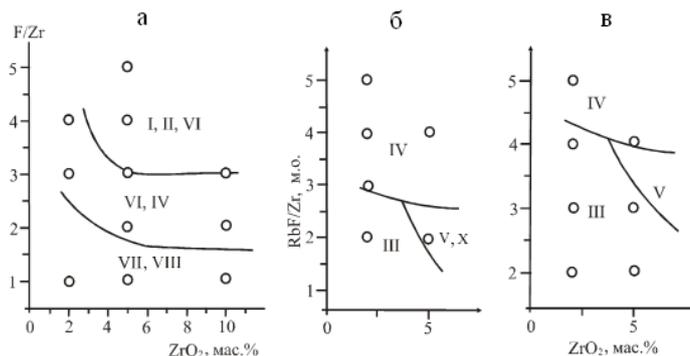


Рис. 8. Поля образования фаз в системе $ZrO(NO_3)_2-H_3PO_4-RbF-H_2O$.

Разрезы с м.о. PO_4^{3-}/Zr : а – 0.5; б – 1; в – 2. Обозначения полей: I – $ZrF_4 \cdot RbNO_3 \cdot Rb(PO_4)_{0.33}$; II – фаза x; III – $Rb_3H_3Zr_3F_3(PO_4)_5$; IV – $RbZrF_2PO_4 \cdot 0.5H_2O$; V – $RbZr_3F_4(PO_4)_3 \cdot 1.5H_2O$; VI – $Rb_2Zr_3OF_6(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$; VII – $RbZr_3OF_3(PO_4)_2(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$; VIII – $Zr_3OF_3(PO_4)_2NO_3 \cdot nH_2O$; IX – $RbNO_3$

Фаза **$Rb_2ZrF_4(PO_4)_{0.33}NO_3$** отобрана механически из трехфазного осадка. Она представляет собой крупные, хорошо ограниченные изотропные кристаллы в форме октаэдров ($a=18.8035$ (7) Å, пр. гр. $O_h^7=Fd\bar{3}m$ (227), $V=6648.3$ (7) Å³, $\rho_{расч}=3.45$ г/см³, $Z=32$) (табл. 4; табл. П25). Их поверхность, как правило, облеплена трудноудаляемыми мелкими образованиями, но попадаются прозрачные кристаллики, рентгенограмма которых идентична рентгенограмме крупных октаэдров.

В ИК-спектре октаэдров наблюдаются узкие полосы поглощения, подтверждающие присутствие NO_3^- , PO_4 -групп и атомов фтора (рис. П6), причем полуширина дублетной полосы, относящейся к NO_3^- -группе (100 см⁻¹), в два раза меньше таковой для простого нитрата рубидия. Практическое отсутствие расщепления полос нитрат-иона характерно для азотнокислых солей с ионным типом связи. В случае координации NO_3^- -группы к цирконии, как это имеет место в $ZrO(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ [126], полоса $\nu(NO_3)$ в области $1200-1600$ см⁻¹ расщеплена. Полоса $\nu(PO_4)$ в области $900-1200$ см⁻¹ имеет малую полуширину (60 см⁻¹), что свидетельствует об отсутствии координации PO_4 -группы цирконием. Таким образом, на основании ИК-спектра можно заключить, что фаза является тройной солью и ее формула может быть записана как **$ZrF_4 \cdot Rb(PO_4)_{0.33} \cdot RbNO_3$** . В ИК-спектре имеется интенсивная полоса, относящаяся к концевым атомам фтора, но поскольку для Zr характерны к.ч.=6, 7, 8, а атомов

фтора только четыре, то в полиэдре циркония должны присутствовать и мостиковые атомы фтора. Из этого же осадка под бинокляром отобраны игольчатые кристаллы (**фаза х**). Состав фазы не установлен. Судя по ИК-спектру, она содержит NO_3^- , PO_4 -группы и H_2O .

Остаток (фаза $\text{Rb}_2\text{Zr}_3\text{OF}_6(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) после отбора октаэдров и иголок аморфен. Формульный состав выведен с учетом присутствия небольшого количества примеси RbNO_3 . В ИК-спектре $\text{Rb}_2\text{Zr}_3\text{OF}_6(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ имеются полосы поглощения при $3500\text{--}3620$ и 1640 см^{-1} , характерные для воды, и отсутствуют колебания в области $700\text{--}800\text{ см}^{-1}$, относимые к координированным молекулам воды, т.е. вода кристаллизационная (табл. П28). Полоса при области $1150\text{--}1180\text{ см}^{-1}$, относящаяся к PO_4 -группе, расщеплена. Это свидетельствует о том, что группа координирована к цирконию. Имеется интенсивная полоса поглощения (500 см^{-1}), относящаяся к концевым атомам фтора (рис. П6).

По разрезу $\text{PO}_4/\text{Zr}=0.5$ была обнаружена кристаллическая **фаза у** со средним показателем преломления и с рентгенограммой, идентичными для $\text{RbZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Фаза $\text{Zr}_3\text{OF}_3(\text{PO}_4)_2\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ аморфна и прозрачна. Ее количество увеличивается по мере разбавления исходного раствора.

Фаза $\text{RbZr}_3\text{OF}_3(\text{PO}_4)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, слабо раскристаллизованная, представляет собой бесструктурную прозрачную массу. В веществе основной фазы наблюдаются включения и взаимное прорастание. Формульный состав установлен для образца, содержавшего преимущественно фазу $\text{RbZr}_3\text{OF}_3(\text{PO}_4)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Широкая полоса с максимумом при 1010 см^{-1} , отвечающая колебаниям $\nu(\text{PO}_4)$, свидетельствует о ее полимеризации. Формульный состав фаз $\text{RbZr}_3\text{OF}_3(\text{PO}_4)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zr}_3\text{OF}_3(\text{PO}_4)_2\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ условен.

При м.о. $\text{PO}_4^{3-}/\text{Zr}=0.5$ получены ФФЦР преимущественно основного характера, а также тройная соль $\text{ZrF}_4 \cdot \text{Rb}(\text{PO}_4)_{0.33} \cdot \text{RbNO}_3$ [34]. Выделение кислых и средних солей более вероятно при изучении разрезов системы с м.о. $\text{PO}_4/\text{Zr}=1\text{--}2$, когда при высоких м.о. $\text{RbF}/\text{Zr} (>3)$ образуется фаза $\text{RbZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, при низких (<3) – $\text{Rb}_3\text{H}_3\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$ [51]. Причем изменение м.о. $\text{PO}_4^{3-}/\text{Zr}$ от 1 до 2 приводит к перемещению вверх границы перехода к фазе $\text{RbZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (рис. 8 б, в). При 5 мас.% ZrO_2 в узкой области м.о. $\text{RbF}/\text{Zr}=2\text{--}4$ обнаружена фаза $\text{RbZr}_3\text{F}_4(\text{PO}_4)_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (табл. 4).

Кристаллы фазы $\text{Rb}_3\text{H}_3\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$ представляют собой мельчайшие ($\sim 2\mu$) слабоанизотропные зерна (рис. 9). Фаза образуется в той же области, что и фторофосфат $\text{K}_3\text{H}_3\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$ (рис. 5). Эти соединения, по-видимому, изоструктурны. Сходны их рентгенограммы (табл. П10, П11) и ИК-спектры (рис. П4 и П6). В ИК-спектре этой фазы содержатся две полосы, относимые к $\nu_3(\text{PO}_4)$, и две – к $\nu_4(\text{PO}_4)$, что позволяет принять симметрию группы C_{3v} (рис. П6). Фаза практически не содержит воды.

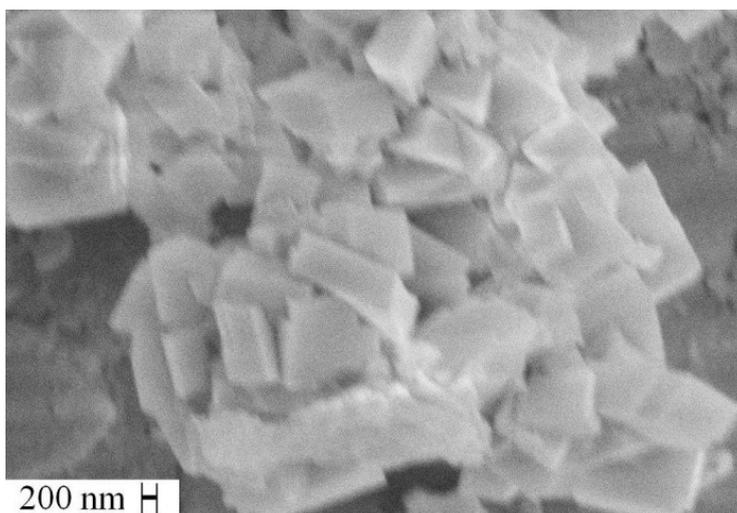


Рис. 9. СЭМ-изображение ФФЦ с рубидием $\text{Rb}_3\text{H}_3\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$

Кристаллическая фаза $\text{RbZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ образует прозрачные сферолиты размером $< 2 \cdot 10^{-6}$ м. В ИК-спектре этой фазы (табл. П27) нет либрационных колебаний $\rho(\text{H}_2\text{O})$ в области $700\text{--}800\text{ см}^{-1}$, характерных для координированной воды, но имеются полосы кристаллизационной воды при $3500\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ [44]. По числу полос деформационных колебаний можно полагать, что в решетке гидрата содержатся два вида молекул воды [99]. Число полос $\nu_3(\text{PO}_4)$ и $\nu_4(\text{PO}_4)$ (по 4 каждого вида) дает основание для предположения симметрии PO_4 -группы C_{2v} или ниже (рис. П6). Фаза $\text{RbZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ по строению сходна с нелинейно-оптическими кристаллами KTiOPO_4 , кислород которых замещен на фтор, что дает основание предполагать наличие интересных физических свойств у такого соединения.

Состав кристаллической фазы $\text{RbZr}_3\text{F}_4(\text{PO}_4)_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ условен, так как она образуется в смеси с RbNO_3 , содержание которого невелико (в ИК-спектре наличие NO_3 -группы не отражается). Состав определен с учетом наличия примеси RbNO_3 .

По данным ИК-спектроскопии, все фазы являются ортофосфатами. Для HPO_4 - и H_2PO_4 -групп должно наблюдаться поглощение при $940\text{-}1010\text{ см}^{-1}$, относящееся к $\nu_s(\text{PO}_3)$, а также при $1210\text{-}1260\text{ см}^{-1}$, отвечающее $\delta(\text{POH})$ [99, 118], которых нет в спектрах полученных соединений. В то же время полосы поглощения PO_4 -группы $\nu_3(\text{PO}_4)$ и $\nu_4(\text{PO}_4)$ расщеплены, что свидетельствует о понижении симметрии фосфатных групп. Ранее для фторофосфатов было установлено [115], что частоты валентных колебаний атомов фтора лежат в области спектра, свободной от частот колебаний PO_4 -групп. Во всех спектрах наблюдается поглощение $500\text{-}510\text{ см}^{-1}$, которое относят к колебаниям концевых атомов фтора, координированных к цирконю.

2.4. СИСТЕМЫ С ЦЕЗИЕМ

2.4.1. $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-CsF-H}_2\text{O}$

Система $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-CsF-H}_2\text{O}$ изучена по разрезам с м.о. $\text{PO}_4^{3-}/\text{Zr}$, равными 0.5, 1.5, представляющими наибольший интерес с точки зрения фазообразования, при содержании в исходных растворах 2-14 мас.% ZrO_2 и м.о. CsF/Zr в широком диапазоне (1-6) [49, 50]. Табл. 5 содержит выборочные данные по составам исходных смесей и выделенных осадков, а на рис. 10 схематично изображены поля образования фаз. Выше и правее пунктирной линии в осадках содержится помимо фтористых соединений также CsNO_3 .

При низком содержании фосфорного компонента в разбавленных растворах образуются рентгеноаморфные фторофосфатоцирконаты цезия при м.о. $\text{F}/\text{Zr} < 2.5$ – $\text{CsZr}_3\text{O}_{1.25}\text{F}_4(\text{PO}_4)_2(\text{NO}_3)_{0.5} \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$, а в интервале $\text{F}/\text{Zr} = 4\text{-}6$, – $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{O}_2\text{F}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. В смесях с кристаллическими фазами образуются в ряде случаев рентгеноаморфные фазы неустановленного состава, имеющие различные показатели преломления (табл. П25). Одна из этих фаз образует прозрачную или мутноватую с голубым оттенком массу.

**Таблица 5. Образование твердых фаз по разрезам системы
ZrO(NO₃)₂-CsF-H₃PO₄-H₂O**

Исходный раствор, ZrO ₂ , мас. %	Добавка F/Zr, м.о.	Состав осадка						фазовый
		химический, мас. %						
		Cs ⁺	Zr(IV)	F	PO ₄ ³⁻	NO ₃ ⁻	H ₂ O	
м.о. PO ₄ ³⁻ /Zr=0.5								
2.0	2	16.15	36.9	9.5	23.2	3.8	11.0	XVI
1.9	3	33.4	29.1	10.5	19.9	-	7.2	XV, III
2.2	3.1	36.9	25.1	7.5	25.1	0	5.4	VIII* ¹
2.0	3.5	-	-	-	-	-	-	XIII, XI, VIII* ¹
1.9	4	34.3	29.5	6.9	18.0	-	11.3	XIV, XI
1.9	5	31.3	28.3	7.6	23.8	3.0	6.0	XII
4.0	3.5	35.6	29.6	10.0	16.8	3.5	4.5	XIII, I, VIII* ¹
4.8	1	7.2	43.9	3.2	22.6	5.2	17.8	XVI, XVII
4.5	3.1	31.0	16.2	8.7	20.4	6.0	-	VIII* ¹ , XV
4.8	3	33.5	-	12.0	19.6	6.3	-	III, XV
4.8	4	40.8	20.1	14.5	21.2	-	3.3	XIV, I, X
4.8	5	37.3	32.3	6.6	25.3	5.5	0	I, X, XVIII
5.0* ²	4	39.9	26.8	9.6	18.0	0	5.4	X
9.6	2.1	36.4	20.3	6.1	11.2	20.4	5.5	XVIII, VIII* ^{1,3}
9.6	3	41.0	20.3	7.0	13.2	13.4	5.0	XVIII, III, I, XIV
9.6	4	45.5	18.8	8.8	12.4	10.0	4.6	XIV, X, XVIII
14.3	2	36.2	19.4	6.8	11.9	16.4	9.2	XVIII, XIV
14.3	3	-	-	-	-	-	-	XVIII, XIV, I, I
14.3	5	-	-	-	-	-	-	I, XVIII
м.о. PO ₄ ³⁻ /Zr=1.5								
1.9	2	21.7	24.7	5.4	43.7	0	3.8	IV
1.9	4	38.7	20.0	8.6	22.9	0	-	VI
2	4.7	36.0	24.1	9.6	26.7	4.1	3.6	VI
4.8	2	20.5	28.8	5.8	39.3	-	5.6	IV, XIV
4.8	3	37.5	19.7	14.8	24.4	1.4	3.6	VII, XIV
5	3.8	40.4	23.8	10.3	16.9	5.4	3.2	VII, XVIII
4.8	5	32.4	21.8	19.5	24.0	-	2.2	I, VI

Примечание. Здесь и в табл.6 обозначены фазы: I – Cs₂ZrF₆; II – Cs₅Zr₄F₂₁·3H₂O; III – CsZrOF₃·H₂O; IV – CsH₂Zr₂F₂(PO₄)₃·2H₂O; V – CsHZrF₃PO₄; VI – α-CsZrF₂PO₄·0.5H₂O; VII – β-CsZrF₂PO₄·0.5H₂O; VIII – CsZrF₂PO₄·H₂O; IX – CsZr₂F₆PO₄·4H₂O; X – Cs₂Zr₃OF₆(PO₄)₂·3H₂O; XI – кристаллические фазы не установленного состава; XII – Cs₂Zr₃O₂F₄(PO₄)₂·3H₂O; XIII – Cs₂Zr₃O_{1.5}F₅(PO₄)₂·2H₂O; XIV – рентгеноаморфные фазы не установленного состава; XV – Cs₂Zr₃F₂(PO₄)₄·4.5H₂O; XVI – CsZr₃O_{1.25}F₄(PO₄)₂(NO₃)_{0.5}·4.5H₂O; XVII – Zr₃O₄(PO₄)_{1.33}·6H₂O; XVIII – CsNO₃.

*¹ α-модификация.
*² Исходный ZrOCl₂·8H₂O.
*³ Содержание незначительно.

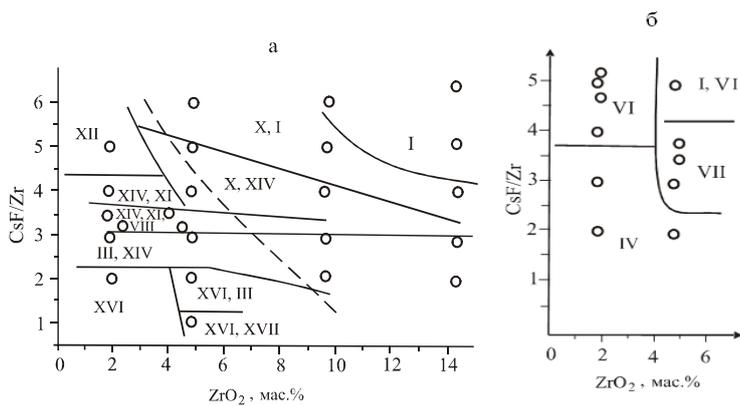


Рис. 10. Поля образования фаз в системе $ZrO(NO_3)_2$ - CsF - H_3PO_4 - H_2O .

Разрезы м.о. PO_4^{3-}/Zr : а – 0.5; б – 1.5. Здесь и на рис. 11 обозначены поля: I – Cs_2ZrF_6 ; II – $Cs_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$; III – $CsZrOF_3 \cdot H_2O$; IV – $CsH_2Zr_2F_2(PO_4)_3 \cdot 2H_2O$; V – $CsHZrF_3PO_4$; VI – α - $CsZrF_2PO_4 \cdot 0.5H_2O$; VII – β - $CsZrF_2PO_4 \cdot 0.5H_2O$; VIII – $CsZrF_2PO_4 \cdot H_2O$; IX – $CsZr_2F_6PO_4 \cdot 4H_2O$; X – $Cs_2Zr_3OF_6(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$; XI – кристаллические фазы неуставленного состава; XII – $Cs_2Zr_3O_2F_4(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$; XIII – $Cs_2Zr_3O_{1.5}F_5(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$; XIV – рентгеноаморфные фазы неуставленного состава; XV – $Cs_2Zr_3F_2(PO_4)_4 \cdot 4.5H_2O$; XVI – $CsZr_3O_{1.25}F_4(PO_4)_2(NO_3)_{0.5} \cdot 4.5H_2O$; XVII – $Zr_3O_4(PO_4)_{1.33} \cdot 6H_2O$; XVIII – $CsNO_3$

С увеличением концентрации ZrO_2 , а соответственно и CsF , получены смеси фаз с $CsNO_3$, причем последний зачастую преобладает в осадке. В интервале м.о. F/Zr 2.5-3.5 в широком диапазоне концентраций ZrO_2 отмечено образование кристаллического оксофтороцирконата $CsZrOF_3 \cdot H_2O$ в смеси с рентгеноаморфной фазой $CsZr_3O_{1.25}F_4(PO_4)_2(NO_3)_{0.5} \cdot 4.5H_2O$. Соединение $Cs_2Zr_3OF_6(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ образуется в зависимости от условий в кристаллической или стеклоподобной формах. Оно осаждается в широкой области концентраций совместно с $CsNO_3$ и Cs_2ZrF_6 в виде мелкокристаллического осадка. При этом даже обильное промывание не позволило получить эту фазу без примесей. Между тем из раствора при содержании 5 мас.% ZrO_2 и м.о. $F/Zr=4$ с использованием в качестве исходного соединения $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ оно получено в стеклоподобной форме практически без примесей, что позволило установить его состав, причем кристаллическая и стеклоподобные формы имеют одинаковые показатели преломления.

Фаза $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{O}_{1.5}\text{F}_5(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ обладает слабой анизотропией. Ее состав, а также состав $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{F}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ условный (получен путем вычитания из брутто-состава осадка фаз CsNO_3 и $\text{CsZrOF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ соответственно). Фаза $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{F}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ рентгеноаморфна. Осадок с этой фазой содержит незначительное количество примеси CsNO_3 .

Фаза $\text{Zr}_3\text{O}_4(\text{PO}_4)_{1.33} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ сокристаллизуется с фазой $\text{CsZr}_3\text{O}_{1.25}\text{F}_4(\text{PO}_4)_2(\text{NO}_3)_{0.5} \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$. При вычитании из состава осадка примесной фазы получен состав, соответствующий оксо(гидроксо)фосфату $\text{Zr}_3\text{O}_4(\text{PO}_4)_{1.33} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Сопоставление ИК-спектров фазы $\text{CsZr}_3\text{O}_{1.25}\text{F}_4(\text{PO}_4)_2(\text{NO}_3)_{0.5} \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ и ее смеси с $\text{Zr}_3\text{O}_4(\text{PO}_4)_{1.33} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ подтверждает наличие фосфатной группы в последней, причем группа Zr–O не находит отражения в спектре.

В ИК-спектре фазы $\text{CsZr}_3\text{O}_{1.25}\text{F}_4(\text{PO}_4)_2(\text{NO}_3)_{0.5} \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ присутствует слабое поглощение при 1400 см^{-1} , которое относится к NO_3 -группе (рис. П7). Размытый характер полосы подтверждает отсутствие ионной связи группы, т.е. она не относится к CsNO_3 , а связана в циркониевом соединении.

$\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{OF}_6(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – аморфное соединение.

Кристаллические фазы неустановленного состава образуются в смеси с аморфной фазой. Их содержание в смесях невелико, в связи с чем их присутствие не находит отражения на рентгенограммах.

При высоких м.о. F/Zr в широком интервале концентраций ZrO_2 происходит сокристаллизация гексафтороцирконата Cs_2ZrF_6 , CsNO_3 и фазы х. В концентрированных растворах по ZrO_2 (>10 мас.%) имеются области преобладания Cs_2ZrF_6 .

При $\text{PO}_4^{3-}/\text{Zr}=0.5$ в системе оконтурены два монофазных поля. При средних концентрациях по фтору поля в основном двухфазны. В концентрированных по цирконию растворах отмечены трехфазные поля, причем с увеличением выдержки смесей число фаз не уменьшается, но наблюдается значительный рост кристаллов CsNO_3 , в то время как фторофосфатные фазы остаются мелкокристаллическими с размером кристаллов несколько микрометров. С возрастанием м.о. F/Zr в системе появляются и начинают доминировать фазы, содержащие в своем составе большее количество атомов фтора, в частности Cs_2ZrF_6 (рис. 10а). С увеличением концентрации циркония возрастает кристалличность осадков, а вследствие роста кислотности оксосоли переходят в средние ФФЦЦ.

При низких м.о. MF/Zr (1-2) с цезием, так же как с калием и рубидием, образуются аморфные фторонитратофосфаты основного характера. При более высоких м.о. MF/Zr нитратная группа не входит в координационную сферу циркония и в осадках присутствует в основном в виде нитрата щелочного металла, который в случае с рубидием участвует в образовании тройной соли $ZrF_4 \cdot RbNO_3 \cdot Rb(PO_4)_{0.33}$. С другими щелочными элементами тройные соли не выделены.

При высоком содержании фосфорной кислоты (м.о. $PO_4^{3-}/Zr=1.5$) образуются, как правило, кристаллические средние соли (табл. П13-16).

Фторофосфатоцирконат цезия $\alpha\text{-CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ имеет состав, близкий полученному при м.о. $PO_4^{3-}/Zr=0.5$, $\text{CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [50]. Соединения имеют сходную, но не идентичную рентгенограмму, другую конфигурацию кристаллов с показателями преломления, более высокими для полугидрата (табл. П25). Их ИК-спектры различны.

Судя по ИК-спектру, ФФЦЦ $\alpha\text{-CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ содержит трехзамещенную фосфатную группу (табл. П28). Расщепление полос ν_3 и ν_4 может быть обусловлено координацией PO_4 -групп к цирконию, а также образованием *цис-транс*-изомеров [106]. Наличие в ИК-спектре двух полос поглощения, относящихся к валентным колебаниям воды, и на полосе деформационных колебаний порошка обусловлено присутствием двух видов молекул воды с различной силы Н-связей. Отсутствие вращательных колебаний воды (ρ) свидетельствует о том, что вода в ней кристаллизационная [58].

$\beta\text{-CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется с примесями. Из смеси этой фазы с CsNO_3 были отобраны механически крупные кристаллы последнего, и установлен состав остатка. Судя по составу и структуре, фазы α - и $\beta\text{-CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ являются модификациями друг друга. В ИК-спектре $\beta\text{-CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ имеются полосы, которые могут быть отнесены к HPO_4 -группе, а также к веерному и маятниковому колебаниям воды, наличие которых присуще координированной к цирконию воде. Число полос поглощения PO_4 -группы для β -модификации значительно больше, чем в спектре α -модификации, т.е. эти группы менее симметричны, что может объясняться, помимо водородной связи в гидрофосфатной группе, *цис*-изомерией в β -модификации относительно *цис-транс*-изомерии в α -модификации [44].

Наличие трех полос поглощения, обусловленных валентными колебаниями воды, и порошка на полосе ее деформационных колебаний обусловлено двумя типами молекул воды.

Соединение $\alpha\text{-CsZrF}_2\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ имеет вид равномерно-зернистых кристаллов размером 2-8 мкм. Получено без примесей в узкой области. Рентгенограммы этой фазы и фазы $\alpha\text{-RbZrF}_2\text{PO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ сходны. Они, по-видимому, изоструктурны и имеют одноподобный формульный состав $\text{MZrF}_2\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$.

2.4.2. $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-HF-CsF-H}_2\text{O}$

Фазообразование изучено при м.о. $\text{CsF}/\text{Zr}=1$ (разрезы с м.о. $\text{PO}_4^{3-}/\text{Zr}=0.5$ и 1.5) и содержании 2-14 мас.% ZrO_2 в исходном растворе [48].

При м.о. $\text{PO}_4^{3-}/\text{Zr}=0.5$ (рис. 11а) и высоком содержании F-иона ($\text{F}/\text{Zr}=5$) образуется известный фтороцирконат $\text{Cs}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Уменьшение м.о. F/Zr в разбавленных по цирконии растворах приводит к выпадению многофазных осадков, содержащих, помимо фаз $\text{CsH}_2\text{Zr}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CsZrF}_2\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, неустановленные примеси, в том числе включения с показателем преломления <1.470 , которые могут относиться к Cs_2ZrF_6 или $\text{Cs}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, при этом фаза $\beta\text{-CsZrF}_2\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ преобладает (ее содержание по объему

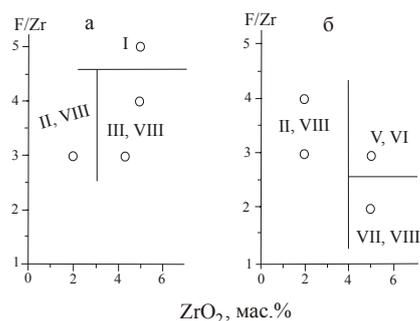


Рис. 11. Поля образования фаз по разрезам системы $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-HF-CsF-H}_2\text{O}$.

Разрезы $\text{PO}_4^{3-}/\text{Zr}$ при м.о. $\text{Cs}/\text{Zr}=1$: а – 0.5; б – 1.5. Обозначения полей: I – $\text{Cs}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$; II – $\text{CsH}_2\text{Zr}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; III – $\beta\text{-CsZrF}_2\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$; IV – $\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$; V – $\text{CsHZrF}_3\text{PO}_4$; VI – $\text{Cs}_{0.70}\text{ZrF}(\text{PO}_4)_{1.23}\cdot n\text{H}_2\text{O}$; VII – $\text{CsHZr}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_{2.66}\cdot n\text{H}_2\text{O}$; VIII – кристаллические примеси неустановленного состава

составляет ~80%). При высоком содержании по ZrO_2 фаза $\beta-CsZrF_2PO_4 \cdot H_2O$ выделена относительно чистой (табл. 6). При м.о. $PO_4^{3-}/Zr=1.5$ получены фазы $CsH_2Zr_2F_2(PO_4)_3 \cdot 2H_2O$ (рис. 11б), а также $CsHZrF_3PO_4$, $Cs_{0.70}ZrF(PO_4)_{1.23} \cdot nH_2O$ и $CsHZr_2F_2(PO_4)_{2.66} \cdot nH_2O$.

Таблица 6. Образование твердых фаз по разрезам системы $ZrO(NO_3)_2-HF-H_3PO-CsF-H_2O$

Исходный раствор, ZrO_2 , мас.%	Добавка F/Zr, м.о.	Состав осадка						фазовый
		химический, мас.%						
		Cs^+	Zr(IV)	F ⁻	PO_4^{3-}	NO_3^-	H_2O	
м.о. $CsF/Zr=1; PO_4^{3-}/Zr=0.5$								
2	3	19.9	22.2	6.4	43.9	0	7.43	II, VIII
4.5	3	29.6	27.1	11.1	23.77	0	8.4	III, VIII
5	4	30.0	25.2	10.5	26.1	0	8.2	III, VIII
5	5	-	-	-	-	-	-	I
14	3	24.5	30.6	17.6	16.1	0	11.2	IV
м.о. $CsF/Zr=1; PO_4^{3-}/Zr=1.5$								
2	3	18.7	26.6	3.5	42.0	3.8	5.5	II, VIII
2	4			4.7				II, VIII
5	2	18.7	29.3	5.5	40.5	0	6.0	VII, VIII
5	3	26.4	24.5	9.8	29.8	5.9	3.5	V, VI

Примечание. Обозначения фаз: I – $Cs_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$; II – $CsH_2Zr_2F_2(PO_4)_3 \cdot 2H_2O$; III – $\beta-CsZrF_2PO_4 \cdot H_2O$; IV – $CsZr_2F_6PO_4 \cdot 4H_2O$; V – $CsHZrF_3PO_4$; VI – $Cs_{0.70}ZrF(PO_4)_{1.23} \cdot nH_2O$; VII – $CsHZr_2F_2(PO_4)_{2.66} \cdot nH_2O$; VIII – кристаллические примеси неустановленного состава.

Фторофосфатоцирконат цезия $CsH_2Zr_2F_2(PO_4)_3 \cdot 2H_2O$ образует равномерно-зернистые сферолиты. Рентгенограммы фаз $CsH_2Zr_2F_2(PO_4)_3 \cdot 2H_2O$, выделенных в системе с HF и без HF, отличаются только интенсивностью полос (табл. П13). При длительном выстаивании она теряет часть HF, поэтому его содержание в составе фазы колеблется. Судя по виду ИК-спектра (широкая полоса в области $900-1210\text{ см}^{-1}$), соединение плохо раскристаллизовано (рис. П7). По данным «Атласа...» [10], при наличии $H_2PO_4^-$ и HPO_4^{2-} групп в ИК-спектрах ортофосфатов имеется поглощение $\delta(POH)$ при частотах $1210-1400\text{ см}^{-1}$. Однако наличие полосы с частотой 1210 см^{-1} не является доказательством существования HPO_4^{2-} групп [99]. Такая полоса присутствует и в ряде трехзамещенных фосфатов, например, $Na_2Hf(PO_4)_2$, $CaZr_4(PO_4)_6$ [10]. Поскольку других полос, относимых к POH , нет, то можно полагать,

что фаза $\text{CsH}_2\text{Zr}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ также содержит PO_4 -группу, а водород связан со фтором.

Фаза $\beta\text{-CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется с количеством примесей около 15% по объему, поэтому состав ее условен.

Фаза $\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ выделена из концентрированных по цирконию растворов (табл. 6), причем при использовании как $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, так и $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. На рис. 11 поле образования этой фазы не указано, так как оно находится вне зоны, охваченной рисунком. Кристаллы оптически изотропные, без определенного облика. В ИК-спектре фазы $\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в области $1000\text{-}1100\text{ см}^{-1}$ имеется одиночная довольно узкая полоса с двумя максимумами (табл. П28; рис. П7), относящаяся к PO_4 -группе, сходная с полосой SO_4 -группы в спектре двойной соли $\text{KZr}_2\text{F}_6(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ [44]. Для SO_4 -группы она несколько сдвинута в коротковолновую область.

Фаза $\text{CsHZrF}_3\text{PO}_4$ содержит крупные равномерно-зернистые поликристаллические агрегаты, которые могут быть отобраны из осадка. Они состоят из монолитов, двойников или тройников, часть которых, в свою очередь, выглядит как веерообразные чешуйки (рис. 12). Индивидуальные кристаллы этой фазы имеют пластинчатое строение. На СЭМ-изображении представлен крестообразный двойник прорастания с прямыми углами между балками креста, который имеет пластинчатую морфологию и выглядит одновременно как двойник срастания, так как каждая балка состоит из пластинок, образуя кристаллическую щетку, причем пластинки обладают высокой хрупкостью. По этой причине химический состав кристаллов определяли методом энергодисперсионного анализа на сканирующем электронном микроскопе LEO-1450 на рентгеновском микроанализаторе MS-46 CAMECA а не с помощью электронно-зондового рентгеновского микроанализатора. ИК-спектр кристаллов (рис. П7) не содержит полос деформационных колебаний воды, что свидетельствует об ее отсутствии. При этом в спектре имеются полосы, относимые к $\gamma(\text{POH})$, $\nu(\text{PO}(\text{H}))$, $\delta(\text{POH})$ и $\nu(\text{OH})$, характерные для HPO_4 -групп, но не проявляются линии $840\text{-}910\text{ см}^{-1}$, присущие только H_2PO_4 -группе и не наблюдаемые у HPO_4 -группы [99] (табл. П28). Это заставляет полагать, что данному соединению не свойственна группа однозамещенного фосфата, а только двухзамещенного.

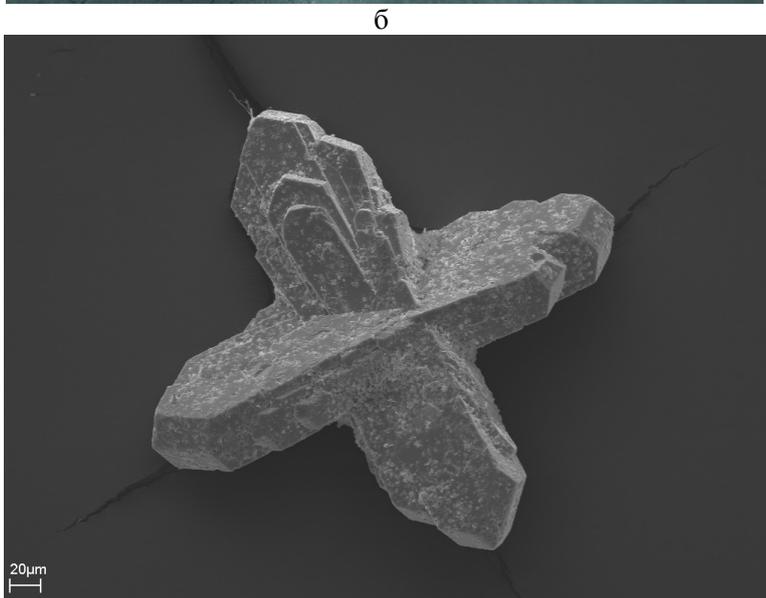
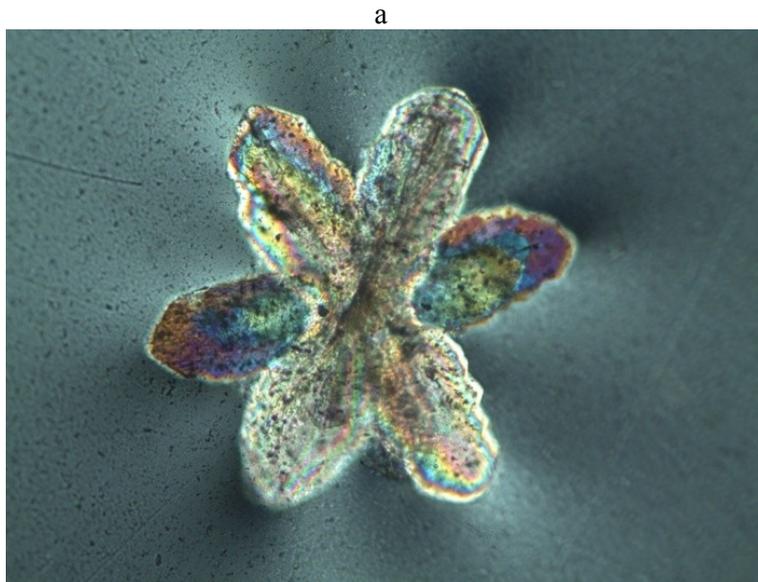


Рис. 12. Двойники кристаллов фторофосфатоцирконата $\text{CsHZrF}_3\text{PO}_4$:
а – в поляризованном свете (x200); б – СЭМ-изображение. Фото
Я.А. Пахомовского

Мелкокристаллическая фаза $\text{Cs}_{0.70}\text{ZrF}(\text{PO}_4)_{1.23}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ представляет собой таблички с обликом, близким к изометричному. По сравнению с химическим составом фазы $\text{CsHZrF}_3\text{PO}_4$ мелкокристаллическая фаза содержит заметно меньше цезия, фтора и больше PO_4^{3-} , а также, судя по ИК-спектру, в нее входит вода. Состав фазы условен.

Фаза $\text{CsHZr}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_{2.66}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ представляет собой изотропные образования, вероятно аморфные, составляющие ~85% пробы по объему. Судя по ИК-спектру, эта фаза также содержит воду. Представленная формула соответствует среднему составу осадка.

В присутствии HF, как и без нее, выделены ФФЦЦ с м.о. Cs/Zr, равными 0.33 ($\text{CsZr}_3\text{O}_{1.25}\text{F}_4(\text{PO}_4)_2(\text{NO}_3)_{0.5}\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$), 0.5 ($\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3\cdot 2\text{HF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 0.66 ($\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{OF}_6(\text{PO}_4)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{O}_{1.5}\text{F}_5(\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{O}_2\text{F}_4(\text{PO}_4)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{F}_2(\text{PO}_4)_4\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$) и 1.0 ($\text{CsZrF}_2\text{PO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsHZrF}_3\text{PO}_4$). Однако, в отличие от фосфатоцирконатов цезия, не содержащих фтора, в которых имеется соединение с м.о. Cs/Zr=2.0, ФФЦЦ с таким отношением не выделено, несмотря на то, что в растворах при м.о. CsF/Zr=2-5 цезия достаточно. С другой стороны, в чисто фторидных системах без PO_4^{3-} образуются соединения с м.о. F/Zr>3, а введение в систему H_3PO_4 не позволяет образовываться ФФЦЦ с м.о. F/Zr>3. В изученных системах четко проявляется взаимовлияние фторидной и фосфатной составляющих. На фазообразование влияет также и содержание других компонентов – щелочного металла и ионов H^+ в растворе (табл. 5, 6).

ГЛАВА 3

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ГАФНИЯ

Гафний образует соединения со фтором: фториды $\text{HfF}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, различного вида оксо- и гидроксофториды, кислоты и фторометаллаты MHf_2F_9 (M – K, Rb), $\text{MHfF}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M – Na, K, Rb), $\text{Cs}_6\text{Hf}_5\text{F}_{26} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_7\text{Hf}_6\text{F}_{31}$, $\text{Rb}_5\text{Hf}_4\text{F}_{21}$, $\text{M}_3\text{Hf}_2\text{F}_{11} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M – Na, K), $\text{M}_2\text{HfF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M – Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, NH_4), $\text{MHfF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M – Cu, Zn, Cd), $\text{Cs}_5\text{Hf}_2\text{F}_{13}$, $\text{M}_3\text{HfF}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M – Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4), $\text{Na}_{15}\text{Hf}_4\text{F}_{31} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}_4\text{HfF}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M – Na, K), $\text{M}_2\text{HfF}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M – Cd, Co, Ni), оксо(гидроксо)фторогафнаты [59, 71, 144]. Кроме того, синтезированы фторокомплексы с различными катионами, например, $(\text{NH}_4)_6\text{MHf}_4\text{F}_{23}$ (M – Na, K, Rb, Cs) [7].

Из сильноокислых растворов были выделены соли $\text{Hf}(\text{HPO}_4)_2$, $\text{HfO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ [140]. Взаимодействием водорастворимых солей гафния с концентрированными растворами фосфорной кислоты при кипячении получена соль гафния $\text{Hf}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, при нагревании которой обнаружены две полиморфные модификации $\text{Hf}(\text{HPO}_4)_2$. Гидротермальной обработкой средней соли получена основная соль $\text{Hf}(\text{OH})\text{PO}_4$. В ее продукте термораспада найден оксоортофосфат $\text{Hf}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ [119].

Известен ряд фосфатогафнатов со щелочными металлами: $\beta\text{-Hf}(\text{HPO}_4)(\text{NaPO}_4)$, $\text{Hf}(\text{HPO}_4)(\text{NaPO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Hf}(\text{HPO}_4)(\text{NaPO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-Hf}(\text{NaPO}_4)_2$, $\beta\text{-Hf}(\text{NaPO}_4)_2$, $\gamma\text{-Hf}(\text{NaPO}_4)_2$, $\text{Hf}(\text{NaPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Hf}(\text{NaPO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaHf}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{K}_2\text{Hf}(\text{PO}_4)_2$, $\text{KHf}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{CsHf}_2(\text{PO}_4)_3$ [118], а также с двумя различными катионами $\text{A}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3$ (A – Li, Na) [95]. Двойные соли гафния являются ионными проводниками. У них обнаружена рентгенолюминесценция [118]. Фосфат $\text{CsHf}_2(\text{PO}_4)_3$ имеет один из самых низких КТР среди известных малорасширяющихся керамик [103].

Повышенное внимание уделяется методам синтеза сложных разноанионных фосфатов, в которых анионы PO_4^{3-} сочетаются с анионами фтора [82]. Такие соединения могут обладать высокой ионной подвижностью, служить катализаторами, ионообменниками и т.д. Некоторые ФФЦ

обладают рентгенолюминесцентными свойствами [34] Имеется упоминание о существовании фторофосфатогафниевого кислоты, но ее формульный состав не приведен [140].

Близость химических свойств циркония и гафния дает основание полагать существование подобных соединений этих элементов. Предпринята попытка получения фторофосфатогафнатов натрия в условиях, близких к условиям образования фазы $\text{NaZr}_2\text{F}_6(\text{PO}_4)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.13 моля Hf на 100 г исходного раствора и м.о. $\text{PO}_4/\text{Hf}=0.5$, $\text{Na}/\text{Hf}=1$, $\text{F}/\text{Hf}=3$), но гафниевый аналог фазы $\text{NaZr}_2\text{F}_6(\text{PO}_4)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ не выделен. Образуется смесь фосфата $\text{Hf}(\text{HPO}_4)_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ и фторогафната $\text{Na}_7\text{Hf}_6\text{F}_{31}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, который для гафния не был известен [170].

3.1. СИСТЕМЫ С КАЛИЕМ $\text{HfO}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-KF}(\text{HF})\text{-H}_2\text{O}$

Синтез ФФГК проведен при комнатной температуре с использованием растворов $\text{HfO}(\text{NO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}^*$ [37]. Из разбавленных растворов (3.5 мас.% HfO_2) выделена фаза $\text{KHf}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а из более концентрированного – фаза $\text{K}_3\text{H}_3\text{Hf}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$ (табл. 7, рис. 13а). В присутствии фтористоводородной кислоты получена фаза $\text{K}_3\text{H}_3\text{Hf}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$ (рис. 13б). С повышением м.о. F/Hf в приготовленной смеси увеличивается содержание фтора в осадке за счет примеси фторогафната.

Кристаллы фазы $\text{K}_3\text{H}_3\text{Hf}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$ слабо анизотропны отдельными «участками». Они не имеют определенного облика под оптическим микроскопом, но на СЭМ-изображении видны ромбические, близкие к тетраэдрическим, пластинки, располагающиеся слоями (рис. 14). Для фазы $\text{K}_3\text{H}_3\text{Hf}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$ известен изоструктурный ей циркониевый аналог [56]. Их рентгенограммы сходны, но не идентичны. По-видимому, образец с гафнием чище, так как на рентгенограмме отсутствуют некоторые линии (табл. П10, П19).

* Исходный нитрат гафния $\text{HfO}(\text{NO}_3)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ синтезирован из его двуокиси, которую переводили в сульфат обработкой концентрированной серной кислотой при нагревании. Сульфат растворяли. Осаждали гидроксид гафния, которую вымораживали, отфильтровывали, отмывали от SO_4^{2-} -иона, затем получали оксонитрат гафния по данным работы [26].

Таблица 7. Образование твердых фаз по разрезам системы $\text{HfO}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-KF}(\text{HF})\text{-H}_2\text{O}$

Исходный раствор, HfO_2 , мас.%	Добавка F/Hf , м.о.	Состав осадка						фазовый
		химический, мас.%						
		K^+	Hf(IV)	F^-	PO_4^{3-}	NO_3^-	H_2O	
3.5	2	6.34	51.21	7.0	28.05	1.0	5.3	III
3.4	5	9.01	46.68	21.25	20.66	0	2.40	III, I
5	3.5	10.52	47.07	8.42	33.98	-	-	II, I
2	3	10.50	46.63	4.57	40.38	-	-	II
6	3	9.97	46.89	4.95	40.19	-	-	II

Примечание. Обозначение фаз: I – K_2HfF_6 ; II – $\text{K}_3\text{H}_3\text{Hf}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$; III – $\text{KHf}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

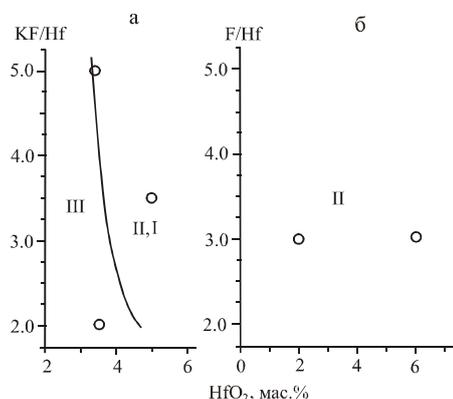


Рис.13. Поля образования фаз по разрезам системы $\text{HfO}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-KF}(\text{HF})\text{-H}_2\text{O}$.

Молярные отношения $\text{PO}_4^{3-}/\text{Hf}=1.0\text{-}1.5$, K/Hf : а – 2-5; б – 1.0. Обозначение фаз: I – K_2HfF_6 ; II – $\text{K}_3\text{H}_3\text{Hf}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$; III – $\text{KHf}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

ИК-спектры фаз $\text{K}_3\text{H}_3\text{Me}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$ (Me – Zr, Hf) также сходны (рис. П4, П10). В отличие от кислого соединения $\text{CsHZrF}_3\text{PO}_4$, имеющего полосы, характерные для HPO_4 -группы, отражающие колебания $\nu(\text{P-OH})$, спектры $\text{K}_3\text{H}_3\text{Me}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$ не содержат таких полос (табл. П28).

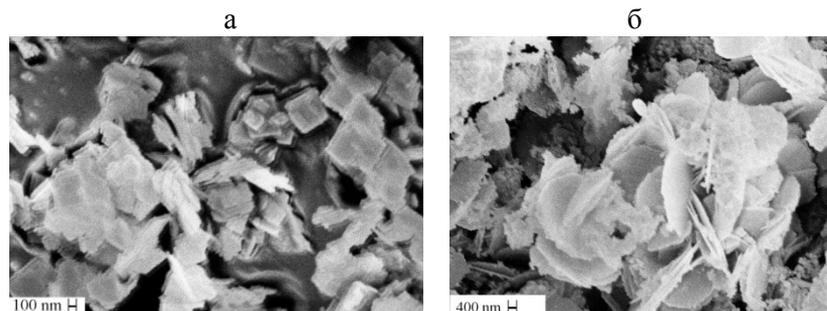


Рис. 14. СЭМ-изображения фаз:
 а – $K_3H_3Hf_3F_3(PO_4)_5$; б – $KHf_2F_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Получены А.Т. Беляевским

Овальные пластинки кристаллов фазы **$KHf_2F_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$** образуют агрегаты и располагаются слоями (рис. 14б). По размерам они относятся к одномерным наночастицам. По данным кристаллооптического анализа, осадок с этой фазой содержал незначительное количество примеси с показателем преломления – <1.470 , вероятно K_2HfF_6 . Соединение $KHf_2F_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ может рассматриваться как производное известного фосфата $KHf_2(PO_4)_3$, у которого одна PO_4 -группа замещена фтором. ИК-спектр ФФГК $KHf_2F_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ содержит относительно широкую, слегка расщепленную полосу поглощения в области $800-1300\text{ см}^{-1}$. На полосе также имеется порожек (1180 см^{-1}). Такой характер поглощения соответствует наличию PO_4 -группы, координированной гафнием и не искаженной связью с водородом. Две узкие полосы валентных колебаний $\nu(H_2O)$ и одна деформационная обусловлены колебаниями воды с различной длиной водородной связи. Отсутствие колебаний $\rho(H_2O)$ в области $700-800\text{ см}^{-1}$, присущих координированной воде, свидетельствует об ее кристаллизационном характере, что подтверждает и гигроскопичность соединения.

3.2. СИСТЕМА С РУБИДИЕМ $HfO(NO_3)_2-H_3PO_4-RbF-H_2O$

Поиск новых сегнето-, пьезоэлектриков и других материалов, которые можно использовать в квантовой электронике и волоконной оптике, а также в качестве сорбентов и катализаторов, привел к синтезу и изучению сложных фосфатов

одно- и трехвалентных катионов. Повышенное внимание уделяется синтезу сложных разноанионных фосфатов, в которых анионы PO_4^{3-} сочетаются с анионами фтора [82]. Подобные ФФТ и ФФЦ рассмотрены в главах 1 и 2.

На рис. 15 схематично представлены области образования фаз с гафнием [55]. При низких м.о. $\text{PO}_4^{3-}/\text{Hf}=0.5$ в исходном растворе и малых м.о. F^-/Hf получена рентгеноаморфная фаза $\text{Hf}_3\text{O}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ основного характера (табл. 8). Рост м.о. F^-/Hf приводит к осаждению ФФГ $\text{RbHfF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, а затем $\text{HfF}_4 \cdot \text{Rb}(\text{PO}_4)_{0.33} \cdot \text{RbNO}_3$, фосфатогафната неустановленного состава и Rb_2HfF_6 (рис. 15а). При $\text{PO}_4^{3-}/\text{Hf}=1-1.5$ (рис. 15б) вместо аморфной фазы $\text{Hf}_3\text{O}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ выделен ФФГ $\text{Rb}_3\text{H}_3\text{Hf}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$. С ростом м.о. F^-/Hf кристаллизуется фаза $\text{RbHfF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, затем в концентрированных по гафнию растворах (≥ 8 мас.% HfO_2) отмечены фазы $\text{RbHfF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{HfF}_4 \cdot \text{Rb}(\text{PO}_4)_{0.33} \cdot \text{RbNO}_3$. Дальнейшее повышение $\text{PO}_4^{3-}/\text{Hf}$ до трех не привело к изменению фазового состава осадков (рис. 15в).

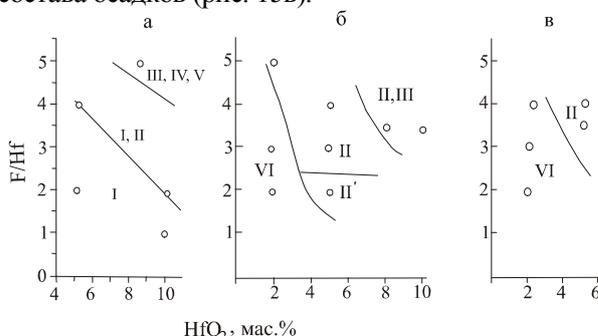


Рис. 15. Поля образования фаз по разрезам системы $\text{HfO}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-RbF-H}_2\text{O}$.

Молярное отношение $\text{PO}_4^{3-}/\text{Hf}$: а – 0.5; б – 1-1.5; в – 2-3. Кружочки – экспериментальные точки. Обозначение фаз: I – смесь рентгеноаморфных фаз среднего состава $\text{Hf}_3\text{O}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; II – $\text{RbHfF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (форма 1); II' (форма 2); III – $\text{HfF}_4 \cdot \text{Rb}(\text{PO}_4)_{0.33} \cdot \text{RbNO}_3$, IV – фосфатогафнат неустановленного состава; V – Rb_2HfF_6 ; VI – $\text{Rb}_3\text{H}_3\text{Hf}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$

Фаза $\text{Hf}_3\text{O}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ практически рентгеноаморфна. В ней содержится немного рубидия и нитрат-иона. По поверхности основной фазы образуется, вероятно, фторогафнат рубидия. Условный состав фазы $\text{Hf}_3\text{O}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. ИК-спектр фазы в области колебаний PO_4 -групп имеет размытый характер (рис. П11), NO_3^- -ион методом ИК-спектроскопии не фиксируется.

Таблица 8. Образование твердых фаз по разрезам системы
 $\text{HfO}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-RbF-H}_2\text{O}$

Исходный раствор, HfO_2 , мас.%	Добавка F/Hf, м.о.	Состав осадка						фазовый
		химический, мас.%						
		Rb ⁺	Hf(IV)	F ⁻	PO ₄ ³⁻	NO ₃ ⁻	H ₂ O	
м.о. PO ₄ ³⁻ /Hf=0.5								
5	2	5.3	48.5	7.7	16.5	-	18.1	I
5	4	22.2	40.3	10.4	19.4	-	3.8	II, I
8.5	5	-	-	-	-	-	-	III, IV, V
8.5	5	25.2	35.9	9.2	16.1	8.4	5.2	(IV, V, III)* ¹
10	1	2.8	54.3	3.4	20.9	~4	14.7	I
10	2	6.1	50.7	8.7	18.9	4.0	11.6	I, II
м.о. PO ₄ ³⁻ /Hf=1.0								
2	5	22.4	39.0	8.4	22.9	-	4.4	II
5	2	22.2	47.0	9.2	26.1	-	2.6	II'
5	3	21.9	40.3	8.2	24.4	-	2.2	II
м.о. PO ₄ ³⁻ /Zr=1.5								
2	2	17.8	39.5	5.0	34.0	-	1.8	VI
2	3	20.4	37.4	4.5	34.3	-	0.9	VI
5	4	-	-	-	-	-	-	II* ²
8	3.5	-	-	-	-	-	-	II, III* ²
10	3.5	-	-	-	-	-	-	II, III* ²
м.о. PO ₄ ³⁻ /Zr=2.0								
2	2	-	-	-	-	-	-	VI* ²
2	3	-	-	-	-	-	-	VI* ²
5	3.5	22.5	39.2	7.2	25.7	-	2.1	II
5	4	22.4	39.1	9.1	24.4	-	2.1	II
м.о. PO ₄ ³⁻ /Zr=3.0								
2	2	-	-	-	-	-	-	VI* ²
2	3	-	-	-	-	-	-	VI* ²
2	4	-	-	-	-	-	-	VI* ²
м.о. Rb/Hf=1, PO ₄ ³⁻ /Zr=1.5								
3.5	3	-	-	-	-	-	-	VI* ²
8	3	-	-	-	-	-	-	VI* ²

Примечание. Обозначения фаз: I – смесь рентгеноаморфных фаз среднего состава $\text{Hf}_3\text{O}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; II – $\text{RbHf}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (форма 1); II' (форма 2); III – $\text{HfF}_4 \cdot \text{Rb}(\text{PO}_4)_{0.33} \cdot \text{RbNO}_3$; IV – фосфатогфнат неустановленного состава; V – Rb_2HfF_6 ; VI – $\text{Rb}_3\text{H}_3\text{Hf}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$.

*¹Мелкая фракция.
*²Состав установлен методом РФА.

Фаза **RbHfF₂PO₄·0.5H₂O** существует в двух формах. Кристаллы формы 1 пластинчатого габитуса образуют скопления в виде примерно одинакового размера слоистого характера «пионоподобных» частиц (рис. 16а), сходных с частицами соединения титана K₂Ti₂O_{2.5}F₂PO₄·2H₂O (рис. 2). Их также можно рассматривать как агрегаты или полисинтетические двойники. Под оптическим микроскопом они видны как мельчайшие зерна (2.5-3.8 мкм). Формы несколько различаются по составу: 1 – RbH_{0.5}Hf_{1.97}(PO₄)_{1.17}·0.5H₂O, 2 – Rb_{0.83}Hf_{1.84}(PO₄)_{1.04}·0.5H₂O. Осадки содержали до 5% примеси по объему (визуальное определение под микроскопом). Характер примеси не установлен, и при расчетах составов ее наличие не учтено. Возможно, в кристаллической решетке формы 1 имеются вакансии гафния. Рентгенограммы обеих форм близки (табл. П20). Кристаллы формы 2 хуже раскristализованы, и рентгенограмма для нее невыразительна. ИК-спектры обеих форм практически идентичны. Различие в составе значительно сказывается на кривых ДТА (рис. П22) [43, 73].

Судя по набору частот в ИК-спектре RbHfF₂PO₄·0.5H₂O в области 1000-1200 см⁻¹ и 540-665 см⁻¹ (табл. П29), фаза содержит два вида PO₄-групп [44]. Присутствие двух полос поглощения в области колебаний ν(OH) и расщепленной полосы δ(H₂O) свидетельствует о наличии двух видов молекул воды.

Фаза **RbHfF₂PO₄·0.5H₂O (форма 2)** изоструктурна соединению циркония RbZrF₂PO₄·0.5H₂O, которое было выделено как при PO₄³⁻/Zr=1-2, так и при PO₄³⁻/Zr=0.5, но в последнем случае без установления состава (фаза γ) [34, 51], а также α-CsZrF₂PO₄·0.5H₂O [50].

Фаза **HfF₄·Rb(PO₄)_{0.33}·RbNO₃** образует крупные кристаллы в форме октаэдров, которые были отобраны из осадка под бинокуляром. Они изоструктурны аналогичному соединению циркония, и им приписан подобный состав [51].

Мелкая фракция после отбора крупных кристаллов тройной соли содержит фосфатогафнат не установленного состава, Rb₂HfF₆ и небольшое количество фазы HfF₄·Rb(PO₄)_{0.33}·RbNO₃. Судя по ИК-спектру, фосфатогафнат не установленного состава является кристаллогидратом. Небольшое содержание нитрат-ионов вызвано примесью фазы HfF₄·Rb(PO₄)_{0.33}·RbNO₃. При значительном содержании сопутствующего гексафторогафната образуются шаровидные сростки HfF₄·Rb(PO₄)_{0.33}·RbNO₃ и Rb₂HfF₆.

Фаза $\text{Rb}_3\text{H}_3\text{Hf}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$ образует слоистого характера кристаллы чешуйчатой формы размером $\sim 80\text{-}240$ нм с волнистым погасанием (рис. 16б). Она является представителем кислых ФФМе. ИК-спектр свидетельствует о присутствии трехзамещенных фосфатных групп, координированных к гафнию. В этом случае фаза должна рассматриваться как кристаллосольват. Его спектр похож на спектр $\text{RbZr}_2(\text{PO}_4)_3$ в области колебаний PO_4 -групп $900\text{-}1200$ cm^{-1} . Ранее соединению циркония с калием, изоструктурному фазе $\text{Rb}_3\text{H}_3\text{Hf}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$, приписывали формулу $\text{K}_3\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{HPO}_4)_3(\text{PO}_4)_2$ [38]. Фосфатометаллаты лития, следуя рентгеноструктурному анализу, записывают как $\text{M}^{\text{I}}_2\text{Me}^{\text{III}}[\text{H}(\text{PO}_4)_2]$ [114]. По аналогии с ними кристаллохимическая формула фазы также может быть представлена как $\text{Rb}_3\text{Hf}_3\text{F}_3[\text{H}_3(\text{PO}_4)_5]$.

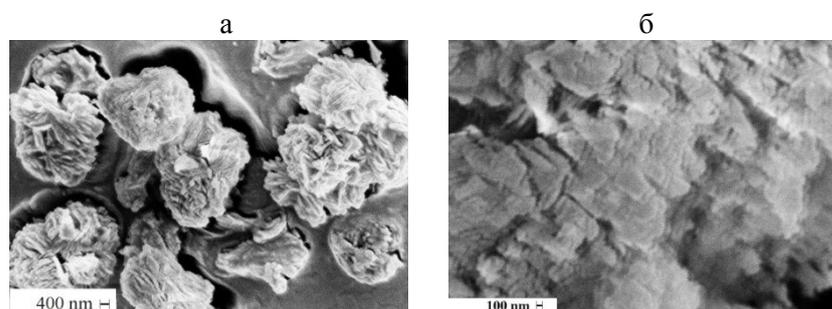


Рис. 16. СЭМ-изображения кристаллов ФФГР:
а – $\text{RbHfF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (форма 1); б – $\text{Rb}_3\text{H}_3\text{Hf}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$.
Представлены А.Т. Беляевским

Таким образом, в системе с рубидием получены кристаллические фторофосфатогафнат $\text{RbHfF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, тройная соль $\text{HfF}_4 \cdot \text{Rb}(\text{PO}_4)_{0.33} \cdot \text{RbNO}_3$, кислый $\text{Rb}_3\text{H}_3\text{Hf}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$ и аморфный фторидфосфат $\text{Hf}_3\text{O}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, состав которого условен.

Кристаллы ФФМе $\text{M}_3\text{H}_3\text{Me}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$ (M – K, Rb; Me – Zr, Hf) слабоанизотропны. Под оптическим микроскопом они представляют собой мельчайшие зерна, не имеющие определенного облика. Эти соединения, по-видимому, изоструктурны. На СЭМ-изображениях (рис.6, 9, 14, 16) это ромбические, близкие к тетраэдрическим таблички или пластинки, располагающиеся слоями, и ромбоэдры [37, 55].

3.3. СИСТЕМА С ЦЕЗИЕМ $\text{HfO}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-CsF}(\text{HF})\text{-H}_2\text{O}$

Как показано ранее, повышенное внимание уделяется методам синтеза разноанионных фосфатов, в которых ионы PO_4^{3-} сочетаются с ионами фтора [34, 38, 51, 56]. В подобной системе с цирконием было выделено несколько соединений.

С гафнием при м.о. $\text{PO}_4^{3-}/\text{Hf}=0.5$ получена смесь рентгеноаморфных ФФГЦ среднего состава $\text{Cs}_2\text{Hf}_3\text{O}_{1.5}\text{F}_5(\text{PO}_4)_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, а также фторофосфатонитратогафнат цезия (табл. 9) [46]. Увеличение м.о. $\text{PO}_4^{3-}/\text{Hf}$ до 1.5-2 приводит к образованию кристаллических продуктов (табл. П22). При высоких содержаниях гафния в присутствии фтористоводородной кислоты даже при низком м.о. $\text{PO}_4^{3-}/\text{Hf}=0.5$ выделена средняя соль – фаза $\text{CsHf}_2\text{F}_6\text{PO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (табл. 9). Область ее образования на рис. 17 не представлена. Это ультрадисперсный продукт, состоящий из тонких изометричных табличек со средней, практически постоянной толщиной менее 40 нм, располагающихся слоями (рис. 18а). Кристаллы изотропны. Судя по ИК-спектру (рис. П12), вода в соединении связана различными по силе водородными связями (колебания в области $3000\text{-}3600\text{ см}^{-1}$).

Фаза ФФГЦ $\text{CsHfF}_2\text{PO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ образует изометричные частицы размером 2-8 μm , состоящие, в свою очередь, из тонких гексагональных пластинок толщиной около 150 нм (рис. 18б, в). Она является аналогом как по составу, так и по морфологии кристаллов рубидиевому соединению формы 1. Особенностью шестигранных блочных кристаллов является их слоистая микроструктура.

Фаза ФФГЦ $\text{CsH}_2\text{Hf}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ состоит из ромбоэдрических (тетрагональных) тонкотаблитчатых кристаллов (рис. 18г) размером примерно 3 μm . Судя по ИК-спектру, содержит PO_4 -группы, а не HPO_4^{2-} или H_2PO_4^- .

Фаза $\text{Cs}_2\text{Hf}_3\text{O}_{1.5}\text{F}_5(\text{PO}_4)_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (средний состав) названа условно, так как состоит из смеси аморфных фаз.

Фаза $\text{Cs}_5\text{H}_4\text{Hf}_3\text{F}_7(\text{PO}_4)_{3.66}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ оптически изотропна (стеклоподобна). На поверхности этой фазы фиксируется в небольшом количестве вещество с $N < 1.377$, судя по низкому значению показателя преломления, это, вероятно, фторометаллат. Наличие примеси не позволяет установить точный состав фазы.

Таблица 9. Образование твердых фаз по разрезам систем $\text{HfO}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-CsF}(\text{HF})\text{-H}_2\text{O}$

Исходный раствор, HfO_2 , мас.%	Добавка F/Hf м.о.	Состав осадка							фазовый
		химический, мас.%							
		Cs^+	Hf(IV)	F	PO_4^{3-}	NO_3^-	H_2O		
м.о. HF/Zr=0; $\text{PO}_4^{3-}/\text{Hf}=0.5$									
17.1	2	25.1	43.8	6.7	17.0	0	1.7	IV	
3.5	5	36.0	30.2	7.1	20.0	8.0	5.0	V	
м.о. HF/Zr=0; $\text{PO}_4^{3-}/\text{Hf}=1.5$									
3.2	2	-	-	-	-	-	-	III	
8.2	3	16.2	40.6	4.6	32.9	1.7	4.0	III	
м.о. HF/Zr=0; $\text{PO}_4^{3-}/\text{Hf}=2.0$									
2	2	16.1	40.2	3.9	35.8	-	2.5	III	
2	4	28.3	40.5	6.6	20.4	1.3	2.0	II	
м.о. Cs/Hf=1; $\text{PO}_4^{3-}/\text{Zr}=0.5$									
15	3	19.3	39.8	9.0	28.9	0	3.0	III, I	
24	3	20.5	44.2	11.6	13.4	1.7	8.5	I	
м.о. Cs/Hf=1; $\text{PO}_4^{3-}/\text{Zr}=1.5$									
3	3	11.31	48.74	4.11	31.84	-	4	III	
8	3	-	-	-	-	-	-	III	

Примечание. Обозначение фаз: I – $\text{CsHf}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; II – $\text{CsHfF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$; III – $\text{CsH}_2\text{Hf}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; IV – смесь аморфных фаз (средний состав $\text{Cs}_2\text{Hf}_3\text{O}_{1.5}\text{F}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; V – $\text{Cs}_5\text{H}_4\text{Hf}_3\text{F}_7(\text{PO}_4)_{3.66}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

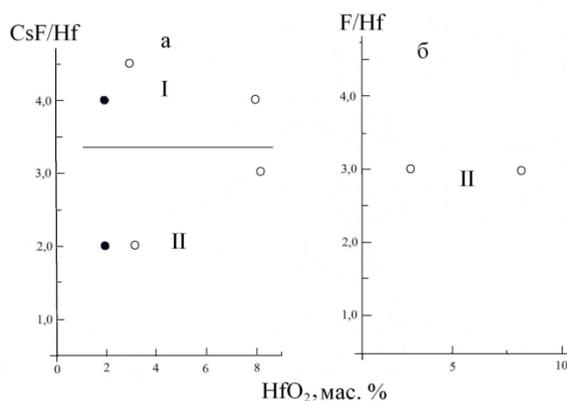


Рис. 17. Поля образования фаз по разрезам систем $\text{HfO}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-CsF}(\text{HF})\text{-H}_2\text{O}$:

а – м.о. HF/Zr=0, $\text{PO}_4^{3-}/\text{Hf}=1.5$; б – м.о. $\text{PO}_4^{3-}/\text{Zr}=1.5$; Cs/Hf=1. Обозначение полей: I – $\text{CsHf}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$; II – $\text{CsH}_2\text{Hf}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Белые кружочки – экспериментальные точки; черные – при $\text{PO}_4^{3-}/\text{Hf}=2.0$

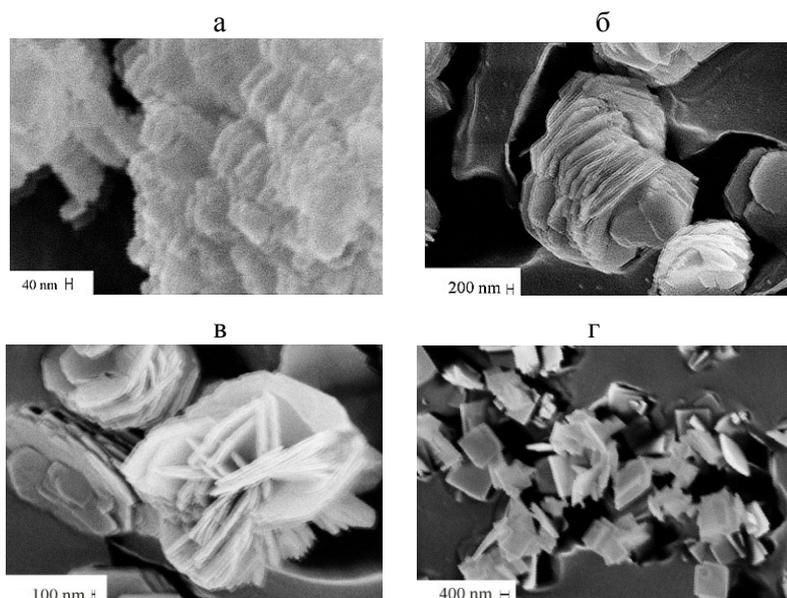


Рис. 18. СЭМ-изображения кристаллов ФФЦ:

а – $\text{CsHf}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; б и в – $\text{CsHfF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$;
 г – $\text{CsH}_2\text{Hf}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. (Представлены А.Т.Беляевским)

Аморфные фазы имеют в области $800\text{-}1200\text{ см}^{-1}$ ИК-спектра размытую широкую полосу, что говорит об их полимерном характере. ИК-спектры всех выделенных соединений свидетельствуют о том, что они содержат трехзамещенную фосфатную группу (табл. П29). Расщепление полос $\nu_3(\text{PO}_4)$ и $\nu_4(\text{PO}_4)$ может быть обусловлено координацией этих групп к цирконию, а также образованием *цис-транс*-изомеров [106]. Отсутствие вращательных колебаний воды в фазах свидетельствует о том, что вода в них кристаллизационная [44].

Рассматриваемые слоистые ФФМе подразделяются на группы ромбического и гексагонального вида табличек в зависимости от состава фторофосфатной части, но не характера щелочных катионов, которые находятся во внешней сфере комплексов (табл. 10). Средняя высота слоя для гексагональных табличек выше, чем для ромбических, так как они крупнее. Гексагональные таблички ФФМе $\text{RbHfF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CsHfF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ собираются в розетки.

Таблица 10. Характеристика слоистых кристаллов фторофосфатогафнатов [30]

Соединение	Средняя высота слоя, нм	Средняя ширина слоя, нм	Форма кристаллов
$\text{KNf}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	225	4549	Гексагональная
$\text{CsHfF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	209	4540	То же
$\text{K}_3\text{H}_3\text{Hf}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$	< 100	615	Ромбическая
$\text{Rb}_3\text{H}_3\text{Hf}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$	79	460	То же
$\text{CsH}_2\text{Hf}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	150	1290	«
$\text{CsHf}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	<40	458	«

Решение структуры многих ФФМе затруднено из-за малых размеров кристаллов. Пластинчато-слоистый характер $\text{RbHfF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_3\text{H}_3\text{Hf}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$, $\text{CsHfF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsHf}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsH}_2\text{Hf}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, установленный при микрографических исследованиях, дает основание полагать, что они могут быть прекурсорами спецкерамики [4].

Фторофосфатоцирконатов цезия выделено больше, чем фторофосфатогафнатов, что объясняется меньшей изученностью системы с гафнием, в особенности при низких содержаниях фосфорного компонента, когда преимущественно образуются аморфные фазы. Ряд соединений циркония получен механическим отбором под бинокляром из смеси фаз, как, например, $\text{CsHZrF}_3\text{PO}_4$, $\beta\text{-CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. ФФЦЦ $\text{CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ выделен в узкой области концентраций. Такие соединения с гафнием не получены. Выделены впервые фторофосфатогафнаты цезия: кристаллические – $\text{CsHf}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsHfF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsH}_2\text{Hf}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а также аморфные среднего состава – $\text{Cs}_2\text{Hf}_3\text{O}_{1.5}\text{F}_5(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_5\text{H}_4\text{Hf}_3\text{F}_7(\text{PO}_4)_{3.66}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Элементы IV группы Периодической системы образуют фосфатометаллаты с м.о. PO_4/Me , равными 1.00, 1.33, 1.50, 1.67, 2.00, 2.66, 3.00 и 4.00, и $\text{M}/\text{Hf}=0.5$ и 1.0 [110]. Большинство соединений типа $\text{PO}_4/\text{Me}=1.5$, 2.0 получены при высокой температуре. При комнатной температуре из водных сред выделены ФФМе с м.о. $\text{PO}_4/\text{Me}=1.0$, 1.67 и $\text{M}/\text{Hf}=1.0$.

ГЛАВА 4

ХАРАКТЕРИСТИКА ФТОРОФОСФАТОМЕТАЛЛАТОВ

4.1. КРИСТАЛЛОМОРФОЛОГИЯ

Наряду с химическим составом большое значение (особенно для наночастиц неорганических веществ) имеют кристаллическая структура и форма частиц [160]. Помимо РФА, кристаллооптического и элементного анализов, примененных ранее, для изучения были использованы СЕМ-изображения соединений. Малые размеры, закругленность ребер, скрученность делают невозможным измерение их углов, чтобы отнести кристаллы к какому-то классу симметрии. Изучение морфологических особенностей, отражающих симметрию атомной структуры, помогает определить пути их применения. Характеристические размеры агрегированных наночастиц, их морфологические признаки могут значительно отличаться от соответствующих свойств неагрегированного «материнского» наноматериала [24].

Рассмотрены СЭМ-изображения кристаллических $K_2Ti_2O_{2.5}F_2PO_4 \cdot 2H_2O$, $NaH_2Zr_3F_3(PO_4)_4 \cdot 3H_2O$, $NaZr_2F_6(PO_4) \cdot 4H_2O$, $K_3H_3Zr_3F_3(PO_4)_5$, $Rb_3H_3Zr_3F_3(PO_4)_5$, $CsHZrF_3PO_4$, $K_3H_3Hf_3F_3(PO_4)_5$, $Rb_3H_3Hf_3F_3(PO_4)_5$, $RbHfF_2PO_4 \cdot 0.5H_2O$ (форма 1), $CsHf_2F_6PO_4 \cdot 4H_2O$, $CsHfF_2PO_4 \cdot 0.5H_2O$, $CsH_2Hf_2F_2(PO_4)_3 \cdot 2H_2O$.

В отличие от многих игольчатых кристаллов ФСМем (табл. 11), ФФЦМ образуют пластинки или таблички (табл. 12, 13). Кристаллы ФФГЦ также имеют вид пластинок ($CsHf_2F_6PO_4 \cdot 4H_2O$, $CsHfF_2PO_4 \cdot 0.5H_2O$) и ромбоэдрических табличек ($CsH_2Hf_2F_2(PO_4)_3 \cdot 2H_2O$), причем $CsHfF_2PO_4 \cdot 0.5H_2O$ представлен в виде агрегата, возможно, полисинтетического двойника (рис.18). Большая часть рассмотренных кристаллов имеет пластинчатую форму, но по характеру их расположения они делятся на две группы. Одни кристаллы – $K_3H_3Hf_3F_3(PO_4)_5$, $Rb_3H_3Hf_3F_3(PO_4)_5$, $CsHf_2F_6PO_4 \cdot 4H_2O$ (рис. 14, 16, 18) расположены слоями, другие образуют сложные пластинчатые агрегаты –

$K_2Ti_2O_{2.5}F_2PO_4 \cdot 2H_2O$, $NaH_2Zr_3F_3(PO_4)_4 \cdot 3H_2O$, $RbHfF_2PO_4 \cdot 0.5H_2O$ (форма 1), $CsHfF_2PO_4 \cdot 0.5H_2O$ (рис. 2, 4, 6). Причем некоторые агрегаты устроены в виде пионоподобных образований, в которых пластинки растут как бы из одного центра (рис. 2, 6), другие – шаровидные губчатой структуры (рис. 4б). Ряд соединений ($K_3H_3Hf_3F_3(PO_4)_5$, $CsH_2Hf_2F_2(PO_4)_3 \cdot 2H_2O$) (рис. 14, 18г) образует таблички, а $NaZr_2F_6(PO_4) \cdot 4H_2O$ – кристаллы короткопризматической формы и $CsHZrF_3PO_4$ (рис. 4в, 12) – кристаллы, склонные к образованию крестовидных двойников. Помимо фторофосфатометаллатов были выделены в виде октаэдров крупные кристаллы тройных солей фторофосфатонитратометаллатов $MeF_4Rb(PO_4)_{0.33} \cdot RbNO_3$ [55].

Таблица 11. Видимая форма кристаллов фторосульфатометаллатов

Соединение	Состав аниона	Видимая форма
$K_2TiF_4SO_4$	$TiF_4SO_4^{2-}$	Таблички
$Na_2ZrF_4SO_4$	$ZrF_4SO_4^{2-}$	То же
$Rb_2ZrF_4SO_4$	$ZrF_4SO_4^{2-}$	«
$Cs_2ZrF_4SO_4$	$ZrF_4SO_4^{2-}$	Пинакоиды
$\alpha-Na_2ZrF_2(SO_4)_2 \cdot 2.5H_2O$	$ZrF_2(SO_4)_2^{2-}$	Игольчато-призматическая
$\beta-Na_2ZrF_2(SO_4)_2 \cdot 2.5H_2O$	$ZrF_2(SO_4)_2^{2-}$	Игольчатая
$K_2ZrF_2(SO_4)_2 \cdot 2.5H_2O$	$ZrF_2(SO_4)_2^{2-}$	То же
$\alpha-K_2ZrF_2(SO_4)_2 \cdot 2.5H_2O$	$ZrF_2(SO_4)_2^{2-}$	«
$\gamma-K_2ZrF_2(SO_4)_2 \cdot 2.5H_2O$	$ZrF_2(SO_4)_2^{2-}$	«
$(NH_4)_2ZrF_2(SO_4)_2 \cdot 2.5H_2O$	$ZrF_2(SO_4)_2^{2-}$	«
$Rb_2ZrF_2(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$	$ZrF_2(SO_4)_2^{2-}$	«
$Cs_2ZrF_2(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$	$ZrF_2(SO_4)_2^{2-}$	Игольчато-призматическая
$K_2HfF_2(SO_4)_2 \cdot 2.5H_2O$	$HfF_2(SO_4)_2^{2-}$	То же
$K_2HfF_2(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$	$HfF_2(SO_4)_2^{2-}$	«
$Rb_2HfF_2(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$	$HfF_2(SO_4)_2^{2-}$	«
$K_3Zr_2F_3(SO_4)_4 \cdot 6H_2O$	$Zr_2F_3(SO_4)_4^{3-}$	Коротко-призматическая

Вследствие изоструктурности (по данным РФА) одинаковых по составу соединений циркония и гафния можно ожидать для них подобного вида кристаллов. Пластинчатые и таблитчатые кристаллы подразделяются на группы ромбического и гексагонального облика в зависимости от состава анионной части, но не характера щелочных катионов, которые находятся во внешней сфере комплексов (табл. 11-13). Средняя высота слоя

для гексагональных табличек выше, чем для ромбических, так как они крупнее (табл. 10) Гексагональные таблички ФФМе $\text{MHf}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (M – Rb, Cs) собираются в розетки. Наибольшая строгость ориентации слоев наблюдается у ФФМе $\text{Rb}_3\text{H}_3\text{Hf}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$ и $\text{CsHf}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

По своим размерам такие кристаллы $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_{2.5}\text{F}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaH}_2\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{H}_3\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$, $\text{K}_3\text{H}_3\text{Hf}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$, $\text{Rb}_3\text{H}_3\text{Hf}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$, $\text{RbHf}_2\text{F}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (форма 1), $\text{CsHf}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и, вероятно, $\text{CsH}_2\text{Hf}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ образуют одномерные наночастицы, для которых характерна склонность к агрегированию или слипанию.

Таблица 12. Видимая форма кристаллов ФФМе с однозарядными анионами

Соединение	Состав аниона	Видимая форма
$\text{NaZr}_2\text{F}_6(\text{PO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zr}_2\text{F}_6(\text{PO}_4)^-$	Коротко-призматическая
$\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zr}_2\text{F}_6(\text{PO}_4)^-$	Изометричная
$\text{CsHf}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Hf}_2\text{F}_6\text{PO}_4^-$	Изометричные таблички
$\text{KHf}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Hf}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)_2^-$	Пластинки
$\text{RbZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZrF}_2\text{PO}_4^-$	То же
$\text{RbHf}_2\text{F}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (форма 1)	$\text{HfF}_2\text{PO}_4^-$	«
$\text{CsHf}_2\text{F}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	$\text{HfF}_2\text{PO}_4^-$	Гексагональные пластинки
$\alpha\text{-CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZrF}_2\text{PO}_4^-$	Пластинки
$\beta\text{-CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZrF}_2\text{PO}_4^-$	Гексагональные пластинки
$\text{CsHf}_2\text{F}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	$\text{HfF}_2\text{PO}_4^-$	То же

Соединения, образующие пластинчатые, располагающиеся слоями кристаллы, вероятно, могут использоваться для получения сверхпрочных керамик, а также как ионообменники. Их способность к агрегации при этом не должна служить препятствием, так как возможна стабилизация путем введения добавок в исходный раствор при получении соединений. Губчатый $\text{NaH}_2\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, как и слоистые вещества, с учетом состава и морфологии, по-видимому, может быть ионообменником. Пористость последнего уменьшит его плотность.

Таблица 13. Видимая форма кристаллов ФФМе
с многозарядными анионами

Соединение	Состав аниона	Видимая форма
$\text{CsHZrF}_3\text{PO}_4$	$\text{ZrF}_3\text{PO}_4^{2-}$	Гексагональные таблички
$\text{NaH}_2\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_4^{3-}$	Пластинки
$\text{CsH}_2\text{Hf}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Hf}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3^{3-}$	Ромбические таблички
$\text{K}_3\text{H}_3\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$	$\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5^{6-}$	Ромбические пластинки
$\text{K}_3\text{H}_3\text{Hf}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$	$\text{Hf}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5^{6-}$	Ромбические таблички
$\text{Rb}_3\text{H}_3\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$	$\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5^{6-}$	То же
$\text{Rb}_3\text{H}_3\text{Hf}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$	$\text{Hf}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5^{6-}$	Таблички

Для мелкозернистого $\text{Rb}_3\text{H}_3\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$, обладающего рентгенолюминесцентными свойствами, возможно применение в качестве равномерного тонкого покрытия экранов томографов [34].

В табл. 11-13 представлены анионы соединений, в которых либо нет воды, либо при ее наличии она является кристаллизационной и не входит в их состав [30]. Обнаружена зависимость внешней формы кристалла от состава аниона, катиона щелочного металла и элемента-комплексообразователя [27]. Соединения, содержащие в своем составе анионы с одним и тем же элементным составом и зарядом, могут иметь различные ВФ. Однако если количество однородных атомов совпадает, то их ВФ одинаковы. Вероятно, при этом близка и структура анионов. Так, ВФ всех фторосульфатометаллатов с анионами вида $\text{MeF}_4\text{SO}_4^{2-}$ (Me – Ti, Zr, Hf) – таблитчатая, $\text{MeF}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ – игольчато-призматическая, $\text{MeF}_2\text{PO}_4^-$ – пластинчатая, $\text{MeF}_3(\text{PO}_4)_5^{6-}$ – пластинчато-таблитчатая. Все высокодисперсные кристаллы агрегируются, при этом пластинчатые образуют пионоподобные частицы или веретенообразные сплетения в виде глобул, если частицы агрегируются хаотично или ориентированы слоями в одном направлении. Таблитчатые кристаллы могут также располагаться слоями.

Соединения с тяжелыми катионом (Cs^+) или элементом-комплексообразователем (гафнием) имеют, как правило, форму укороченной иглы или призмы по сравнению с соединениями, содержащими более легкие катионы и цирконий (табл. 11). В составе многих фторосульфатометаллатов имеются мостиковые связи, свидетельствующие об их полимерном

характере [27, 44]. По игольчатому виду кристаллов можно предположить, что эти полимеры образуют цепи, которые укорачиваются по мере усиления основности катиона или элемента-комплексообразователя, т.е. от Na^+ к Cs^+ и от Zr к Hf . Однако в пределах группы, например таблитчатых кристаллов, их ВФ индивидуальна для каждого соединения, как индивидуальные и другие свойства: дифрактограммы, оптические, диэлектрические свойства, термическая устойчивость и т.д.

Ряд синтезированных соединений с формульным составом, например, $\text{R}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot 3\text{MF} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ ($(\text{K}_3\text{H}_3\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5)$, $\text{R}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot \text{RF}_4 \cdot 4\text{MF}$ ($(\text{RbZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O})$), где R – Zr , M – одновалентный катион, которые близки, но не идентичны апатиту $(\text{R}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{R}(\text{Cl}, \text{F})_2)$. Их следует отнести к другим новым классам [121].

На примере 32 соединений показано, что видимая форма кристаллов (по СЭМ-изображениям) в основном зависит от состава аниона и, вероятно, от его структуры [27]. Тяжелые катион (Cs^+), а также элемент-комплексообразователь (Hf) влияют в сторону укорочения игольчатых частиц. В то же время ВФ индивидуальна для каждого соединения.

4.2. ХИМИЧЕСКИЕ СВЯЗИ И СТРОЕНИЕ

Фторометаллаты могут содержать в своей структуре полиэдры: MeF_7 , MeF_8 , MeO_xF_y , [44]. Например, структура фторометаллатов кристаллов K_2ZrF_6 устроена из бесконечных фторциркониевых цепей, состоящих из одинаковых полиэдров – додекаэдров ZrF_8 , соединенных между собой по общему ребру [128, 129]. Цепи из полиэдров циркония окружены со всех сторон катионами калия.

Структура фосфатоцирконатов щелочных металлов $\text{MZr}_2(\text{PO}_4)_3$ состоит из тетраэдров PO_4 и октаэдров ZrO_6 , связанных углами с образованием трехмерной сетки [150].

Из раствора в автоклаве при температуре 210°C было получено несколько типов слоистых фторсодержащих титановых фосфатов, в том числе $\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{F}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_4$, $\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_{10}$, слои в котором имеют связи между TiO_4F_2 -октаэдрами и PO_4 -тетраэдрами [167, 168, 178]. В гидротермальных условиях получены фторофосфатотитанаты $\text{K}_{16}[\text{Ti}_{10}\text{P}_4\text{O}_{16}\text{F}_{44}]$, $(\text{NH}_4)\text{K}_3(\text{Ti}_2\text{PO}_4\text{F}_9)$ и $(\text{NH}_4)_{0.16}\text{K}_{1.84}[\text{Ti}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_2(\text{PO}_3\text{OH})]$ [177, 179].

Фторофосфатные соединения типа $(\text{NH}_4)_x\text{K}_{4-x}[\text{Ti}_2\text{PO}_4\text{F}_9]$ содержат анионные зигзагообразные цепи, образованные PO_4 -тетраэдрами и TiO_2F_4 -октаэдрами [177, 178]. $(\text{NH}_4)_{0.16}\text{K}_{1.84}[\text{Ti}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_2(\text{PO}_3\text{OH})]$ имеет уникальные слои, состоящие из PO_4 - или PO_3OH -тетраэдров и TiO_5F -октаэдров, причем концевые атомы (F, O или OH) образуют сильные водородные связи между слоями. Связи Ti–F ориентированы перпендикулярно слою [178]. Для других подобных соединений возможны октаэдры иного состава, также содержащие кислород и фтор. Тетраэдры и октаэдры в различном соотношении образуют кластеры, например $[\text{Ti}_{10}(\text{PO}_4)_4\text{F}_{44}]^{16-}$. В таких соединениях найдены мостиковые связи Ti–F–Ti.

Имеющиеся данные позволяют ожидать для фторофосфатов большого разнообразия кристаллических структур и свойств. Из-за мелкодисперсности ФФМе их строение может быть установлено методами колебательной спектроскопии и ЯМР с учетом имеющихся данных о структуре некоторых соединений. В структуре фторофосфатоцирконатов с органическими катионами содержатся октаэдры ZrO_6 , ZrO_4F_2 и PO_4 -тетраэдры [146, 176]. Структура $(\text{NH}_4)_4\text{Zr}(\text{PO}_4)_2\text{F}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ устроена из бесконечных моноцепей, состоящих из островных октаэдров циркония, связанных вершинами с четырьмя PO_4 -тетраэдрами. Каждый атом циркония окружен двумя атомами фтора, находящимися в *транс*-положении. Структура $(\text{NH}_4)_3\text{Zr}(\text{PO}_4)_2\text{F} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ состоит из двойных цепей, которые могут быть рассмотрены как две конденсированные моноцепи предыдущего соединения с атомом фтора в координационной сфере циркония [137].

4.2.1. ХИМИЧЕСКИЕ СВЯЗИ (ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ)

Структура ФФМе со щелочными металлами методом РСТА в настоящее время не изучена. Ее определение для многих соединений затруднено из-за малых размеров кристаллов. С целью установления состава и выявления химических связей в ФФМеМ рассмотрены их ИК-спектры, которые могут быть представлены по типам (рис. 19) и свидетельствуют о том, что соединения имеют неодинаковое строение, следовательно, они могут быть использованы для различных целей.

Единичная узкая полоса в спектре в области $900\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ относится к PO_4 -группе с тетраэдрической симметрией (табл. 14).

Группа не искажена координацией к элементу-комплексообразователю и иону водорода, т.е. она ионно уравновешена катионами щелочного металла [51, 52]. Такая полоса отмечена для соединений $\text{Rb}_2\text{MeF}_4(\text{PO}_4)_{0.33}\text{NO}_3$ (Me – Zr, Hf) (рис. 19). Помимо не координированных к цирконию PO_4 -групп, соединение содержит также не координированные NO_3 -группы, т.е. оно может рассматриваться как тройная соль $3\text{ZrF}_4 \cdot \text{Rb}_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{RbNO}_3$. В ИК-спектре этой соли нет полос, относящихся к мостиковым атомам.

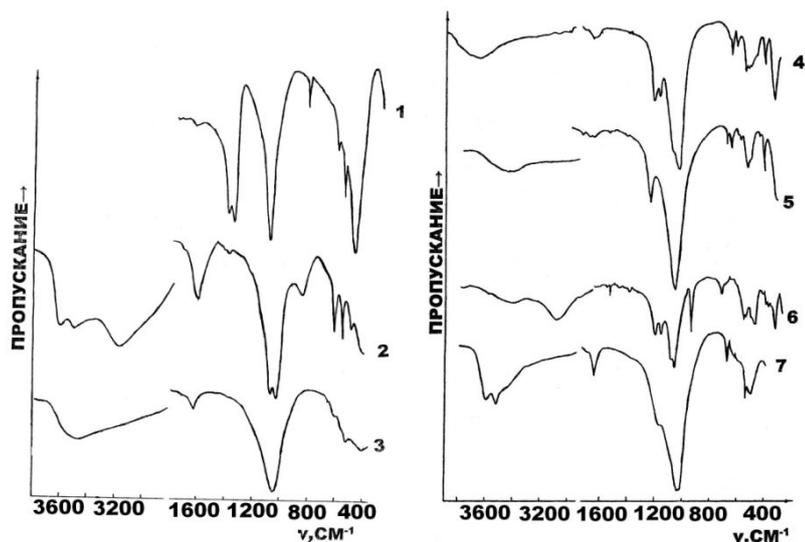


Рис. 19. Типы ИК-спектров ФФМе:

1 – $\text{MeF}_4 \cdot \text{RbNO}_3 \cdot \text{Rb}(\text{PO}_4)_{0.33}$; 2 – $\text{CsMe}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 3 – $\text{CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 4 – $\text{RbHf}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$; 5 – $\text{M}_3\text{Me}_3\text{F}_3(\text{HPO}_4)_3(\text{PO}_4)_2$ (M – K, Rb); 6 – $\text{CsHZrF}_3\text{PO}_4$; 7 – $\text{KHF}_2\text{F}_3(\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$

Симметрия тетраэдрической PO_4 -группы понижается при ее координации к Me, для концевых групп относительно мостиковых, при переходе от *транс*-изомеров к *цис*-изомерам, при ее взаимодействии с водородом с образованием гидрофосфатных групп. ИК-спектры средних солей содержат хорошо разрешенные в области $800\text{-}1220\text{ см}^{-1}$ полосы PO_4 -групп, наличие которых подтверждает состав их продуктов прокаливания при $\sim 1000^\circ\text{C}$. Для $\text{CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

эти полосы примерно в два раза шире, чем в спектре $\text{Rb}_2\text{MeF}_4(\text{PO}_4)_{0.33}\text{NO}_3$ (рис. П6), и расщеплены на две для $\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рис. П7), что, по-видимому, вызвано диполь-дипольным взаимодействием колеблющихся молекул (эффектом Давыдова).

Для фторосульфатов циркония наличие двух полос поглощения $\nu_4(\text{SO}_4)$ свидетельствует о мостиковом характере SO_4 -групп, трех – о циклическом [44].

По аналогии сделано отнесение для PO_4 -групп. Средние ФФЦМ $\alpha\text{-CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsHf}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а также $\text{M}_3\text{H}_3\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$ содержат координированные PO_4 -группы, в том числе циклические и (или) мостиковые. Симметрия PO_4 -групп во всех ФФЦЦ – C_{2v} и ниже. Наиболее низкая симметрия PO_4 -групп имеет место в фазе $\alpha\text{-CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В ее ИК-спектре наблюдается по четыре полосы в диапазонах 1040-1210 и 610-666 см^{-1} , причем расщепление полос в диапазонах 1040-1070 и 1180-1210 см^{-1} слабое.

Кислое соединение $\text{CsHZrF}_3\text{PO}_4$ имеет ИК-спектр, характерный для HPO_4 -группы [99, 122] (табл. 14). Трактовка спектров $\text{M}_3\text{H}_3\text{Me}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$ (M – K, Rb) противоречива. Полагали, что соединения имеют вид $\text{M}_3\text{Me}_3\text{F}_3(\text{HPO}_4)_3(\text{PO}_4)_2$ вследствие наличия полосы $\sim 1200 \text{ см}^{-1}$, которую относят к $\delta(\text{POH})$ [98]. В то же время в спектрах не отражены колебания $\nu(\text{P-OH})^*$. В них нет колебаний в области частот 900-1000 см^{-1} , характерных для HPO_4 -групп. Это привело к выводу, что в них нет связей PO_4 -группы с водородом, который, может быть, связан только с фтором. Такие соединения представляли как кристаллосольваты $\text{M}_3\text{Me}_3(\text{PO}_4)_5 \cdot 3\text{HF}$. Установление истинного состава возможно лишь при использовании дополнительного метода исследования. При содержании одновременно PO_4 - и HPO_4 -групп для каждой из них имеется только одна полоса ν_4 . В этом случае обе группы будут монодентатны. В противном случае PO_4 -группа – мостиковая.

* Появление высокочастотной полосы при $\sim 1200 \text{ см}^{-1}$, не характерной для фосфатов, объясняют также вкладом части электронной плотности небольшого и высокозарядного циркония в связь P–O [109].

Таблица 14. Волновые числа (см^{-1}) максимумов полос поглощения в ИК-спектрах фторофосфатоцирконатов в области $550\text{-}3800 \text{ см}^{-1}$ и их отнесение [10, 44, 99]

Соединение	PO_4^{3-}			Тип	H_2O		Другие частоты
	ν_1	ν_3	ν_4		δ	ν	
1	2	3	4	5	6	7	8
Кислые соли							
$\text{NaH}_2\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-	1034, 1164	557	Монодентатный	1625	3399, 3493	-
$\text{K}_3\text{H}_3\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$	-	1050, 1220	630, 665	Мостиковый	-	-	-
$\text{Rb}_3\text{H}_3\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$	-	1030 с, 1200 у	620, 650	То же	-	-	-
$\text{CsH}_2\text{Zr}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	940 п	1000, 1060 п сл, 1210	600, 640 у	«	1630	3200 ш р, 3400 ш р, 3560	-
$\text{CsHZrF}_3\text{PO}_4$	940 у	1060 с, 1080 п, 1150, 1200	560	Монодентатный	-	-	-
Средние соли							
$\text{NaZr}_2\text{F}_6(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-	1020, 1073	564, 629	Мостиковый	1636	3233, 3482, 3587	874, 1389
$\text{RbZr}_3\text{F}_4(\text{PO}_4)_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	-	1025, 1190	610 у	Монодентатный	1620, 1690	3450	-
$\text{CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-	1040	610, 660	Мостиковый	1630	3250, 3450	-
$\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-	1040, 1085	575, 630	То же	1630	3210, 3520, 3640	870
$\text{CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (форма I)	-	1000 о с, 1050, 1140, 1180	580, 620 у, 640, 650 у	Циклический	1630, 1650 п	3480, 3580	-

69

Таблица 14 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8
CsZrF ₂ PO ₄ ·0.5H ₂ O (форма II)	930 у	1020, 1040 с, 1090, 1120, 1200	600, 620	Мостиковый	1600 п, 1630	3300, 3450, 3550	-
ZrF ₄ ·Rb(PO ₄) _{0,33} ·RbNO ₃	-	1090	620	Монодентатный	-	-	1360, 1400
Соли основного характера							
Zr ₃ OF ₃ (PO ₄) ₂ NO ₃ ·(7-8)H ₂ O	-	1010 с ш, 1180 п ш	630	-	1630	3400 с ш	1385 у, 1560 у
K ₄ Zr ₄ O _{2,5} F ₈ (HPO ₄) ₂ (NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	-	1035 с, 1060 сл п, 1220	650 ш	-	1570, 1640	3480, 3630 у	1400
RbZr ₃ OF ₃ (PO ₄) ₂ (NO ₃) ₂ ·5H ₂ O	-	1030 с ш	630 ш	-	1560 у, 1630	3400 с ш	1382 у
Примечание. Здесь и в табл. 15: с – сильная, сл – слабая, у – узкая, ш – широкая, п – порожек, о – очень.							

70

В отличие от цезиевых солей спектр кислой $\text{NaH}_2\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в области валентных колебаний PO_4 -групп не похож на спектр кислой соли $\text{CsHZrF}_3\text{PO}_4$ и близок к спектрам $\text{M}_3\text{H}_3\text{Me}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$. Оксо(гидроксо)фосфаты четырехвалентных элементов, по литературным данным, представляют собой полимерные соединения [110]. В их ИК-спектре имеют место размытые широкие полосы, как, например, для $\text{Zr}_3\text{OF}_3(\text{PO}_4)_2\text{NO}_3 \cdot (7-8)\text{H}_2\text{O}$, поэтому метод ИК-спектроскопии определения мостиковых связей неприемлем.

В области $400-550 \text{ см}^{-1}$ проявляются колебания атомов фтора (табл. 15). Отнесение для Zr-F и Zr-F-Zr выполнено на основании данных для крупнокристаллических фтористых соединений с известной структурой [44]. Соединения $\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_3\text{H}_3\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$, $\alpha\text{-CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsHZrF}_3\text{PO}_4$ содержат мостиковые атомы фтора, из них $\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Rb}_3\text{H}_3\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$ – также фосфатные мостики, $\text{CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – только фосфатные, $\text{CsH}_2\text{Zr}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CsHZrF}_3\text{PO}_4$ – вероятно, фосфатные мостики. Следовательно, все эти соединения являются би- или полиядерными. Для ФФМе $\text{Rb}_2\text{MeF}_4(\text{PO}_4)_{0.33}\text{NO}_3$, $\text{RbZr}_3\text{F}_4(\text{PO}_4)_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ наличие мостиков не отмечено.

ИК-спектры ФФМеМ содержат полосы поглощения, относящиеся к деформационным ($1500-1730 \text{ см}^{-1}$) и валентным ($3300-3650 \text{ см}^{-1}$) колебаниям воды. Все изучаемые ФФМеМ либо безводны, либо содержат кристаллизационную воду (для них не установлено вращательных колебаний в области $700-800 \text{ см}^{-1}$, присущих координированной воде) [29]. Очень слабая полоса деформационных колебаний воды ($1600-1650 \text{ см}^{-1}$) для $\text{Rb}_2\text{ZrF}_4(\text{PO}_4)_{0.33}\text{NO}_3$, $\text{Rb}_3\text{H}_3\text{Hf}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$ и $\text{CsHZrF}_3\text{PO}_4$ подтверждает, что эти соединения безводны. При этом колебания в диапазоне $3000-3600 \text{ см}^{-1}$ для последнего обусловлены $\nu(\text{OH})$ гидрофосфата, а не воды. Для гидратированных фосфатных соединений $\text{CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsH}_2\text{Zr}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, помимо широкой полосы валентных колебаний $\nu(\text{OH})$, проявляются и полосы деформационных колебаний воды, которые в ИК-спектре соединений $\text{RbZr}_3\text{F}_4(\text{PO}_4)_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (форма 1) представляют собой дублет, что позволяет полагать наличие в них двух видов воды. То же отмечено и для соединений основного характера с калием и рубидием.

Таблица 15. Волновые числа (см^{-1}) максимумов полос поглощения в ИК-спектрах ФФЦ в области $320\text{-}550\text{ см}^{-1}$ и их отнесение [44]

Соединение	F		Другие частоты
	$\nu(\text{Zr-F})$	$\nu(\text{Zr-F-Zr})$	
Кислые соли			
$\text{NaH}_2\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	532	407	-
$\text{K}_3\text{H}_3\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$	500, 525	430	-
$\text{Rb}_3\text{H}_3\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$	510 с	410 у	-
$\text{CsH}_2\text{Zr}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	460 п, 500	-	-
$\text{CsHZrF}_3\text{PO}_4$	480, 500 п, 540	360 сл п, 390 о сл, 410 сл	320 у, 370
Средние соли			
$\text{NaZr}_2\text{F}_6(\text{PO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	503	Не записывали	-
$\text{RbZr}_3\text{F}_4(\text{PO}_4)_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	500	-	-
$\text{CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	530	-	-
$\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	515, 530 у сл	390, 415 сл	-
$\text{CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (форма I)	470 п, 480 у, 510	380 у	-
$\text{CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (форма II)	480, 520 у	420	340, 550
$\text{ZrF}_4 \cdot \text{Rb}(\text{PO}_4)_{0.33} \cdot \text{RbNO}_3$	495	-	-
Соли основного характера			
$\text{Zr}_3\text{OF}_3(\text{PO}_4)_2\text{NO}_3 \cdot (7\text{-}8)\text{H}_2\text{O}$	510 о сл	-	-
$\text{K}_4\text{Zr}_4\text{O}_{2.5}\text{F}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	475 ш, 535 ш	-	-

По существованию цепочек или слоев для ряда соединений (см. выше) можно предположить, что и ФФМе имеют подобную структуру. Косвенно это подтверждает морфология кристаллов. Кристаллы полиядерных соединений имеют слоисто-пластинчатую структуру (рис. 16, 18). В ИК-спектре тройной соли нет полос, относящихся к мостиковым атомам, ее кристаллы кубической сингонии.

Рассмотрение ИК-спектров фторофосфатоцирконатов(гафнатов) позволило классифицировать их как новый вид соединений, представляющих интерес для неорганической химии.

4.2.2. СТРОЕНИЕ ФТОРОФOSФАТОМЕТАЛЛАТОВ (ЯМР)

В связи с малыми размерами кристаллов ФФМе определение их структуры методами РСтА затруднительно. Информацию о строении и об истинных формулах ФФМе щелочных металлов можно получить при помощи комбинации других методов – таких, как ИК-спектроскопия [30] и ЯМР [105]. Для ЯМР ^{19}F данные соединения представляют особый интерес, так как по сравнению с фторидами являются «магнитно-разбавленными», что уменьшает число межъядерных взаимодействий и повышает информативность спектров. Некоторые из фосфатометаллатов, например $\text{MZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} - \text{Li}, \text{Na}$) являются ионными проводниками [77], поэтому актуальным и перспективным является исследование ионных движений в ФФМе с помощью ЯМР.

Магнитный резонанс на ядрах ^{31}P широко используется для исследования строения соединений различных классов. Химический сдвиг сигналов ЯМР ^{31}P фосфатных и гидрофосфатных анионов в комплексных соединениях определяется главным образом природой (электроотрицательностью) металла, в координацию которого входят фосфат-ионы [158, 172]. Для фосфатогафнатов характерно расположение сигналов ЯМР ^{31}P в более слабом поле по сравнению с их циркониевыми аналогами: эффект обратный тому, что имеется в ЯМР ^{19}F . Например, единственный резонансный сигнал ЯМР ^{31}P в $\text{CuZr}_2(\text{PO}_4)_3 - 24.2$ м.д., тогда как в $\text{CuHf}_2(\text{PO}_4)_3$ имеет ХС, равный 16.81 м.д. [124].

По данным РСтА, ФФМе состоят из полиэдров $\text{Zr}(\text{Hf})\text{O}_x\text{F}_y$ и тетраэдров PO_4 -групп [172, 175].

Методом ЯМР $^{31}\text{P}, ^1\text{F}, ^1\text{H}$ исследованы ФФМе $\text{MHf}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} - \text{Rb}, \text{Cs}$) и $\text{CsMe}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} - \text{Zr}, \text{Hf}$) [105].

Спектры ЯМР ВМУ ^{31}P $\text{MHf}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} - \text{Rb}, \text{Cs}$) содержат несколько сигналов в области, характерной для фосфатогафнатов (рис. 20). Учитывая изоструктурность соединений, установленную на основании данных РФА и ИК-спектроскопии [46, 55], следует заключить, что широкая линия нелоренцевой формы в области сильного поля спектра рубидиевого соединения представляет собой неразрешенный дублет и спектры содержат по три сигнала от основной фазы. Разрешение спектра цезиевого соединения выше, чем рубидиевого, возможно, за счет большей кристалличности

образца. Исследуемое взаимное расположение сигналов похоже на то, которое наблюдалось в спектрах ЯМР ^{31}P низкотемпературной (триклинной) модификации соединения $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$, относящегося к типу NASICON [104].

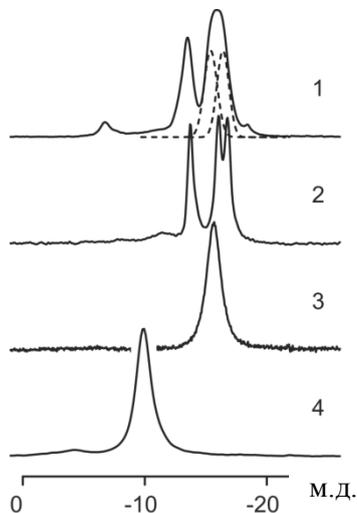


Рис. 20. Спектры ЯМР ВМУ ^{31}P соединений $\text{RbHfF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{CsHfF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3), $\text{CsHf}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (4)

Структура $\text{MHfF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$) может быть близка также структуре $\text{ZrPO}_4\text{F}(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ [173]. В последнем и в фосфатоцирконате лития фосфатный ион связан с четырьмя различными атомами циркония через кислородные мостики. Кроме линий от основной фазы в спектрах $\text{MHfF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ можно отметить наличие малоинтенсивных пиков от примесей или дефектных областей. Сигналы в спектрах гафнатов расположены в более слабом поле по сравнению с $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$, где они имеют ХС -25.5, -25.0 и -23.7 м.д., что отвечает упомянутой выше закономерности. Соответствующие боковые линии от вращения образца ФФГ имеют равную интенсивность, что свидетельствует о низкой анизотропии экранирования ядра фосфора. Следовательно, химические связи, образуемые атомами кислорода иона PO_4^{3-} , равнозначны и структурная роль фосфатных анионов в изученных ФФГ аналогична той, которую они играют в $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$. Магнитная неэквивалентность атомов фосфора может быть вызвана существенным различием

в величинах углов P–O–Hf и длинах связей O–Hf за счет нарушения регулярности фосфатно-металлатной сетки катионами и молекулами воды. ИК-спектры полугидратов также содержат по три полосы, расположенные в области валентных колебаний $\nu_3(\text{PO}_4)$, что подтверждает наличие искаженных тетраэдров PO_4 -групп [46, 55].

В диапазоне температур 150-320 К спектры ЯМР ^{19}F соединений $\text{MnHf}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CsHf}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ остаются практически неизменными, что говорит об отсутствии ионных движений фтора с корреляционной частотой выше 10^4 Гц. Химический сдвиг сигналов в спектрах ЯМР ^{19}F соответствует ионам фтора, входящим в координацию циркония и гафния [22, 78, 181]. Значительная анизотропия экранирования в спектрах ЯМР ^{19}F $\text{MnHf}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (M – Rb, Cs) свидетельствует о наличии концевых атомов фтора (рис. 21а).

Спектры ЯМР ВМУ ^{19}F (рис. 21б) содержат не менее 6 перекрывающихся сигналов в области (-3.3) – (-37.4) м.д. для соединения $\text{RbHf}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и в области (-20.7) – (-27.4) м.д. для соединения $\text{CsHf}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, спектральные линии которого имеют более высокое разрешение, а сигнал, находящийся в наиболее слабом поле, отстоит от основной группы сигналов на большее расстояние. Анизотропия экранирования всех позиций фтора достаточно велика, что проявляется в различной интенсивности соответствующих боковых линий (рис. 21а, кривая 2') и приводит к увеличению интенсивности «плеча» в области 110 м.д. у статического (без ВМУ) спектра ФФМе $\text{CsHf}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Для соединения цезия (в сравнении с рубидиевым аналогом) характерно смещение спектра в область слабого магнитного поля в соответствии с электроотрицательностью катиона (шкала Гутовского и Гофмана [21]). Непропорционально смещенный в слабое поле сигнал с ХС -20.7 м.д. может свидетельствовать о парамагнитном вкладе в экранирование за счет деформации электронных оболочек фтора из-за увеличившегося размера находящегося в контакте катиона. Полученные данные ЯМР позволяют предположить, что структура $\text{RbHf}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CsHf}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ слоистая и соответствует варианту, изображенному на рис. 22а. Морфология кристаллов [30] также подтверждает наличие в структуре соединений слоев, вероятно связанных водородными связями.

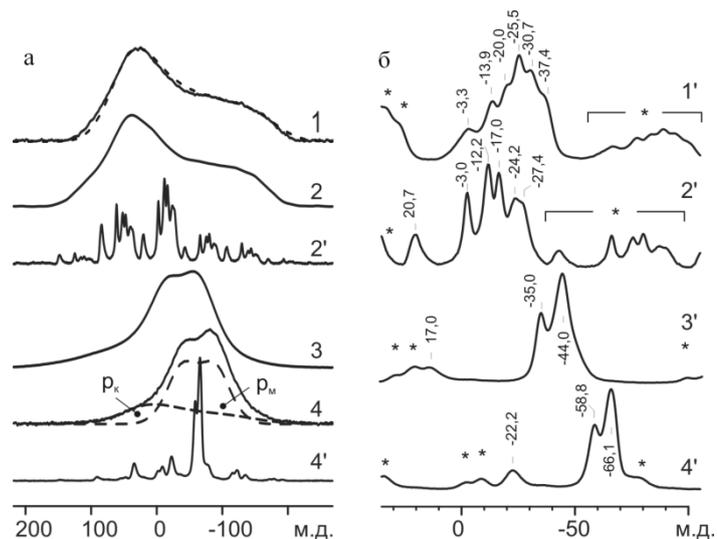


Рис. 21. Спектры ЯМР ^{19}F :
 а – статические (кривые 1-4); б – ВМУ (кривые 1'-4').
 1, 1' – $\text{RbHfF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$; 2, 2' – $\text{CsHfF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$;
 3, 3' – $\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 4, 4' – $\text{CsHf}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (звездочками
 помечены боковые линии от вращения образца)

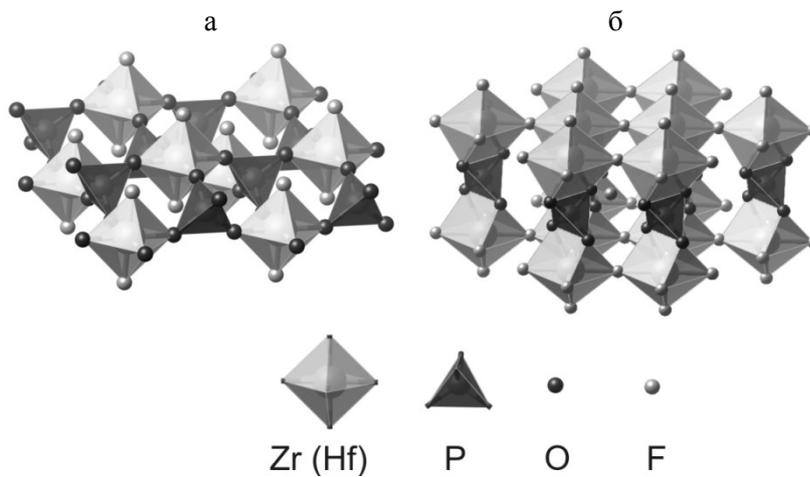


Рис. 22. Схемы структурных фрагментов $\text{MHfF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (а) и $\text{CsMe}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (б)

Спектры ЯМР ^1H соединений $\text{MnF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (M – Rb, Cs) (рис. 23) могут быть разложены на две компоненты – пейковский дублет, являющийся характерной формой спектра ЯМР ^1H кристаллизационных молекул воды, и узкую компоненту, соответствующую молекулам воды или отдельным протонам, находящимся в диффузионном движении. Диффузия молекул воды представляется менее вероятной, так как полуширина узкой компоненты при температурах 200-350 К составляет 2-3 кГц. Относительная интегральная интенсивность узкой компоненты мало зависит от температуры, составляя 40-50% от общей площади спектра. Ниже 200 К ширина компоненты увеличивается, однако при 150 К спектр все еще не соответствует жесткой решетке (в терминах ЯМР).

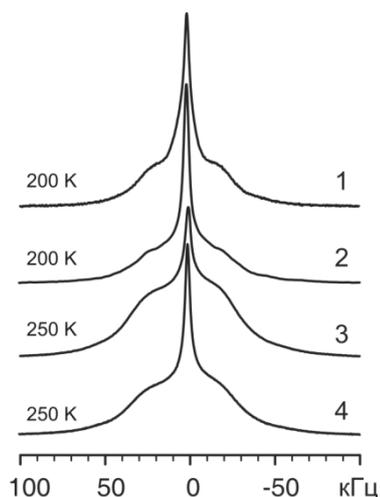


Рис. 23. Спектры ЯМР ^1H :
 1 – $\text{RbHfF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$; 2 – $\text{CsHfF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$;
 3 – $\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 4 – $\text{CsHf}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Таким образом, структура ФФМе $\text{MnF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (M – Rb, Cs), согласно составу и ЯМР, состоит из слоев, в которых содержатся атомы Me, соединенные атомами кислорода фосфатных групп, причем каждый тетраэдр PO_4 -группы связан с четырьмя атомами Me вершинами. К каждому атому Me может быть присоединено по два концевых атома фтора как в *цис*-, так и

в *транс*-положениях. Слои связаны водородными связями, при этом к.ч. Me=6, а Me образует полиэдр $Zr(Hf)O_4F_2^{6-}$ (рис. 22).

Спектры ЯМР ВМУ ^{31}P соединений $CsMe_2F_6PO_4 \cdot 4H_2O$ (Me – Zr, Hf) (рис. 22) содержат по одному пику, смещенному в область более слабого магнитного поля по сравнению с приводившимися выше литературными данными для цирконатов и гафнатов соответственно. Вероятно, особенности магнитного экранирования фосфора в данных соединениях вызваны влиянием ионов фтора (оттягиванием электронной плотности с центрального атома). Анизотропия магнитного экранирования ядер фосфора, как и в случае ФФМе $MnHf_2PO_4 \cdot 0.5H_2O$ (M – Rb, Cs), невелика, из чего следует, что фосфатные ионы связывают атомы переходного металла по двум симметричным ребрам, т.е. все атомы кислорода являются мостиковыми.

Соединения $CsMe_2F_6PO_4 \cdot 4H_2O$, по данным РФА, изоструктурны [46, 48]. В их ИК-спектрах имеет место также только одна полоса валентных колебаний $\nu_3(PO_4)$ с небольшим расщеплением [30, 48]. Такой характер спектров свидетельствует о существовании практически неискаженных симметричных тетраэдров PO_4 -групп. Учитывая их симметричность, мостиковый характер и состав соединений, полагаем, что фосфатные ионы связывают атомы переходного металла по двум ребрам, образуя димеры.

В спектрах ЯМР ВМУ ^{19}F ФФМе цезия $CsMe_2F_6PO_4 \cdot 4H_2O$ (рис. 21б) наблюдается по три сигнала. Изменения формы статических спектров ЯМР ^{19}F этих образцов в диапазоне температур 150-350 К незначительны и, вероятно, вызваны изменениями вклада диполь-дипольных взаимодействий с подвижными протонами. Спектры могут быть представлены в виде суммы трех компонент. Компонента, форма которой описывается функцией Бломбергера-Роуланда [75], соответствует концевым атомам фтора. Максимумы спектральной линии при -20 и -56 м.д. в соединении циркония и -43 и -78 м.д. в гафниевом аналоге (рис. 21, кривые 3 и 4) соответствуют атомам фтора, химическое экранирование которых близко к изотропному, т.е. мостиковым. Отклонение максимумов спектральной линии от величин изотропных сдвигов, полученных из ЯМР ВМУ, определяется диполь-дипольными взаимодействиями ядер фтора. Расстояние фтор-фтор (r), вычисленное по формуле

$\alpha = 3\gamma\hbar/4r^3$ [1] из величины дублетного расщепления α ($\alpha=2.4$ Гс),

равно 2.56 Å. Предлагаемая интерпретация спектра ЯМР ^{19}F приведена на рис.21а, кривая 4. Компоненте статического спектра ЯМР p_k (концевым атомам) соответствует сигнал ЯМР ВМУ с ХС -22 м.д. для соединения $\text{CsHf}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а компонентам p_m (мостиковым атомам) – сигналы -66 и -59 м.д. Центры тяжести компонент p_k и p_m хорошо соответствуют ХС сигналов ЯМР ВМУ. Форма огибающей боковых линий также свидетельствует о значительной величине анизотропии экранирования концевых атомов фтора, относящихся к компоненте p_k , и об изотропном экранировании мостикового фтора в позициях p_m . Составляющая δ_{\perp} компоненты p_k и изотропный сдвиг компоненты p_m для соединения гафния находятся в области более сильного магнитного поля по сравнению с величинами, полученными для соединений циркония. Соотношение интегральных интенсивностей компонент, близкое к 1:2, соответствует отношению числа концевых атомов фтора в структуре соединений к числу мостиковых, что отражено на рис. 22б.

Спектры ЯМР ^1H соединений $\text{CsMe}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при температуре 150 К представляют собой пейковский дублет с расщеплением 2α , равным 52 кГц (рис.23). При более высокой температуре в спектре появляется узкая компонента, интегральная интенсивность которой монотонно возрастает. Полуширина этой компоненты (3-5 кГц) позволяет отнести ее к резонансу протонов, характеризующихся высокой диффузионной подвижностью. При температуре 350 К интенсивность узкой компоненты для обоих соединений составляет 75% от общей площади спектра. Растянутый по температуре переход протонов к диффузионному движению объясняется, по-видимому, структурной неэквивалентностью (формированием водородных связей различной прочности) и, как следствие, различной энергией диссоциации молекул воды. Вода в соединении не координирована к цирконию, но, судя по частотам колебаний молекул воды (ИКС), она связана Н-связями со фтором [40].

Основываясь на известных и полученных экспериментальных данных, можно предположить, что структура ФФМе $\text{CsMe}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ состоит из димеров, образованных атомами четырехвалентного металла и фосфатной группы и соединенных двойными мостиками фтора в бесконечные слои

(рис. 226). Координационное число Me равно 7, а его координационный полиэдр имеет вид $MeO_2F_5^{5-}$. Слои связаны в трехмерный каркас ионами цезия и молекулами воды, образующими водородную связь O–H...F с концевыми атомами фтора. Все атомы кислорода являются мостиковыми, соединяя атомы фосфора и переходного металла.

Структура средних ФФМе образована полиэдрами $MeO_4F_2^{6-}$ ($MnF_2PO_4 \cdot 0.5H_2O$) и $MeO_2F_5^{5-}$ ($CsMe_2F_6PO_4 \cdot 4H_2O$), объединенными между собой фосфатными анионами, причем все атомы кислорода фосфатных групп являются мостиковыми. В ФФМе $MnF_2PO_4 \cdot 0.5H_2O$ (M – Rb, Cs) атомы фтора концевые. В ФФМе $CsMe_2F_6PO_4 \cdot 4H_2O$ мостиковыми являются две трети атомов фтора, одну треть составляют концевые атомы. Подтверждено, что соединение $RbMnF_2PO_4 \cdot 0.5H_2O$ изоструктурно $CsMnF_2PO_4 \cdot 0.5H_2O$, а $Cs_2Zr_2F_6PO_4 \cdot 4H_2O$ изоструктурно $Cs_2Hf_2F_6PO_4 \cdot 4H_2O$. Установлено наличие нескольких типов кристаллизационной воды и диффузионной подвижности протонов, входящих в ее состав. В диапазоне температур 150-320 К спектры ЯМР ^{19}F средних солей ФФМе с рубидием и цезием остаются практически неизменными, что говорит об отсутствии ионных движений фтора с корреляционной частотой выше 10^4 Гц.

4.3. ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ

Для возможного применения соединений необходимы данные по их термостойкости, которую определяли методами термического анализа. Известна термоустойчивость фтористых соединений элементов подгруппы титана [64]. Для одних соединений – M_2ZrF_6 , γ - $KZrF_5$, $Rb_2Zr_3OF_{12}$, $Cs_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$, $Cs_2Zr_3F_{14} \cdot 1.5H_2O$ – были представлены схемы термического разложения, для других – $Rb_2Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$, $MZrF_5 \cdot H_2O$ – высказаны предположения по отнесению термоэффектов, в ряде случаев требующие уточнения [53, 58, 67]. Для M_2ZrF_6 , $M_2Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ и $MZrF_5 \cdot H_2O$ наблюдавшиеся при температуре до $500^\circ C$ в атмосфере неосушенного воздуха эндотермические эффекты приписывали полиморфным превращениям, плавлению вещества или образованию $MZrF_5$ и M_2ZrF_6 . Известны диаграммы состояния систем $MF-ZrF_4$. При их изучении в герметичных сосудах или в атмосфере гелия оксидные соединения не

образовывались [83, 165], в атмосфере неосушенного воздуха, когда происходит пирогидролит, образование оксидов возможно.

При нагревании со скоростью 10-14 °С/мин фосфатов элементов подгруппы титана на кривых ДТА для кристаллогидратов наблюдаются эндоэффекты дегидратации, как низко-, так и высокотемпературные (табл. 16). Дегидратация кислых ортофосфатометаллатов различных Me^{IV} начинается при 100°С и заканчивается выше 500°С [110]. Образующиеся безводные аморфные продукты при дальнейшем нагревании кристаллизуются. Экзотермические эффекты кристаллизации лежат в интервале 600-740°С. Кроме того, имеют место эндоэффекты полиморфных превращений. Конечными продуктами прокаливания гидрофосфатов являются пирофосфаты, а средних солей – ортофосфаты.

Было также установлено, что кислые фосфатометаллаты при нагревании разлагаются с образованием метафосфата MPO₃ и фазы неизвестного состава [110]. Термическую устойчивость фторофосфатов определяли методами ТА на воздухе.

Таблица 16. Термоэффекты T (°С) на кривых ДТА фосфатов и конечные продукты их нагревания [81, 85]

Соединение	Удаление воды	Поли-морфные превращения	Кристал-лизация	Разложение	Конечный продукт
Ti(HPO ₄) ₂	-	290(-)	-	-	-
Ti(HPO ₄) ₂ ·H ₂ O	220(-) 400(-) 540(-)	290(-) 300(-) 470(-)	825(+)	-	TiP ₂ O ₇
TiO ₂ ·P ₂ O ₅ ·6H ₂ O	120(-) 170(-) 300(-)	-	-	-	-
Li ₂ Ti(PO ₄) ₂ ·2H ₂ O	200(-) 400(-)	-	-	-	LiTi ₂ (PO ₄) ₃
Zr(HPO ₄) ₂ ·H ₂ O	110-120(-) 380-650(-)	-	850(+)	-	ZrP ₂ O ₇
CaZr(PO ₄) ₂ ·4H ₂ O	75-100(-) 125-150(-) 425-450(-)	-	-	500- 720(+)	CaZr ₄ (PO ₄) ₆ +
Hf(HPO ₄) ₂ ·2H ₂ O	100-400	-	-	540-700	Ca ₃ (PO ₄) ₂ HfP ₂ O ₇

Примечание. Знаками «минус» и «плюс» (в скобках) отмечены эндо- и экзоэффекты.

4.3.1. СОЕДИНЕНИЯ ТИТАНА

При нагревании $K_2Ti_2O_{2.5}F_2PO_4 \cdot 2H_2O$ на кривой ДТА наблюдается четыре значительных эндоэффекта, сопровождающихся убылью массы (рис. П14) [45]. Первые два (96-192 и 478-494°C) обусловлены удалением воды. Затем на кривой ДТА имеют место два эндоэффекта с экстремумами 549-616 и 726-753°C, вызванных пирогидроллизом соли и, судя по массовым потерям в этой области для соли $(NH_4)_{0.16}K_{1.84}[Ti_2F_2(PO_4)_2(PO_3OH)]$, выделением OH , H_2O , F , HF и F_2 , причем наибольшее количество относится к фтористым составляющим [178]. Продуктами разложения солей являлись: при температуре выше 420°C для $NH_4K_3Ti_2PO_4F_9$ – $KTiOPO_4$, $K_{2.67}TiO_{0.67}F_{5.33}$, TiO_2 [179]; при температуре $\sim 1000^\circ C$ для $(NH_4)_{0.16}K_{1.84}[Ti_2F_2(PO_4)_2(PO_3OH)]$ – $KTi_2(PO_4)_3$, $KTiOPO_4$, TiO_2 , для фазы $K_2Ti_2O_{2.5}F_2PO_4 \cdot 2H_2O$ – $KTiOPO_4$, TiO_2 в анатазной и рутильной модификациях, а также изотропная аморфная фаза [178]. Причем содержание $KTiOPO_4^*$ составляет около двух третей относительно оксидов титана. Фаза $K_2Ti_2O_{2.5}F_2PO_4 \cdot 2H_2O$ устойчива до температуры $\sim 400^\circ C$.

Конечным продуктом нагревания $K_3Ti_4O(OH)F_7(PO_4)_3 \cdot 5H_2O$ ($1000^\circ C$) является, как и для фазы $K_2Ti_2O_{2.5}F_2PO_4 \cdot 2H_2O$, $KTiOPO_4$ с небольшой примесью TiO_2 , которая проявляется на рентгенограмме только наличием самой интенсивной для анатаза линии при 3.55 Å. Кривые ДТА фаз $K_3Ti_4O(OH)F_7(PO_4)_3 \cdot 5H_2O$ и $CsTi_3O_3F_4PO_4 \cdot 3H_2O$ сходны (рис. П14).

Аналогичны также и их ИК-спектры, как и спектры $Cs_2Ti_3O_2F_7PO_4 \cdot 6H_2O$ и $CsTi_3O_3F_4PO_4 \cdot 3H_2O$ между собой соответственно (рис. П1).

4.3.2. СОЕДИНЕНИЯ ЦИРКОНИЯ

4.3.2.1. Фторофосфатоцирконаты натрия

На кривой ДТА рентгеноаморфной фазы $NaZrO_{0.5}F(PO_4) \cdot 4H_2O$ (усл) наблюдается три эндоэффекта (рис. П15), все они сопровождаются убылью массы. При нагревании до $\sim 250^\circ C$ фаза теряет около 3 молей воды. Далее

*Двойной фосфат калия обладает ценными оптическими и электрофизическими свойствами [108].

происходит постепенное удаление как воды, так и фтора, в основном в виде HF. При 645-661°C имеет место экзоэффект, вызванный, вероятно, кристаллизацией промежуточного продукта, который многофазен и при 780°C состоит из $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, низкотемпературной модификации $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$, $\text{NaZr}_5(\text{PO}_4)_7$, высокотемпературной модификации $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ и ZrO_2 . При нагревании до 1000°C в условиях термического анализа образуется продукт, состоящий из высокотемпературной модификации $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$, ZrO_2 , $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ и небольшого количества низкотемпературной модификации $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$, т.е. разлагается $\text{NaZr}_5(\text{PO}_4)_7$ и значительно уменьшается содержание низкотемпературной модификации, что сопровождается эндоэффектом при 879-891°C.

По данным ТА, фаза $\text{NaZr}_2\text{F}_6(\text{PO}_4)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, по-видимому, содержит сорбированную воду, удаляемую в интервале температур 45-128°C, что проявляется в виде перегиба на кривой ДТА (рис. П15). Это согласуется с ИК-спектрами, в которых присутствует полоса 3429-3482 cm^{-1} (рис. П3), характерная для адсорбированной веществом воды [87]. Следующий значительный эндоэффект (128-189°C) относится к удалению кристаллизационной воды, после которого в ИК-спектре исчезает полоса при 3587 cm^{-1} . При дальнейшем нагревании (эндоэффект 508-517°C) происходит усадка и образуется слегка подплавленный продукт, что вызвано, вероятно, плавлением одного из компонентов и, судя по рентгенограмме (табл. П9), дальнейшим разложением. Затем без термоэффектов постепенно удаляются, главным образом, фтористые компоненты. Состав конечного продукта после нагревания до 990°C (запись ДТА) установлен как смесь $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ и ZrO_2 , а продукт прокаливании при ~1000°C (ТГ) содержит ZrO_2 , $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$, что обусловлено различиями в навесках, дисперсностью осадков и условиями нагревания. В ИК-спектре этого продукта имеется полоса при 747 cm^{-1} , приписываемая колебаниям $\nu(\text{P}-\text{O}-\text{P})$ [110]. По-видимому, в небольшом количестве присутствует и конденсированный фосфат.

4.3.2.2. Фторофосфатоцирконаты калия

Сильный узкий эндоэффект на кривой ДТА $\text{K}_3\text{H}_3\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$ при 553-544°C обусловлен плавлением, при

котором температура образца, несмотря на нагрев, понижается (рис. П16). Одновременно с плавлением отмечена при 540-590°C наибольшая потеря HF (2.5%). Из расплава после его охлаждения кристаллизуется смесь $KZr_2(PO_4)_3$ и $K_2Zr(PO_4)_2$. При нагревании до ~1000°C расплав не претерпевает изменений. Общая потеря при прокаливании до 960°C составила 6.8 мас.% (теоретически 6.5%), соответствует удалению HF.

Размытый характер низкотемпературного эндоэффекта на кривой ДТА фазы $K_4Zr_4O_{2.5}F_8(HPO_4)_2(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, простирающийся до высокой температуры (273°C), дает основание полагать, что, помимо удаления кристаллизационной воды, происходит оксоляция ОН-групп, т.е. исходная фаза содержит гидроксогруппы (рис. П16). Второй эффект при 406-459°C обусловлен разложением (по данным РФА) на $KZr_2(PO_4)_3$, $KZrOF_3$, ZrO_2 . Третий эффект (655-694°C) вызван, вероятно, плавлением. Как было показано ранее [58], фтор удаляется без эффектов, постепенно.

Для фазы $KZr_3O_{1.5}F_3(HPO_4)_2(NO_3)_3 \cdot 2H_2O$ после удаления воды (<210°C) убыль массы до 420°C равна 16.81 мас.%, что в пересчете на NO_3^- составляет 22.66% при теоретическом содержании 23.0%.

4.3.2.3. Фторофосфатоцирконаты рубидия

На кривой ДТА ФФЦР $Rb_3H_3Zr_3F_3(PO_4)_5$ имеются два высокотемпературных эндоэффекта [34]. Перед началом первого узкого эндоэффекта наблюдается скачок вверх – экзоэффект (рис. П17). Подобный вид кривой ДТА наблюдали для боратных стекол, которые с экзотермическим эффектом переходили от стеклообразного состояния в кристаллическое, затем сразу же происходило плавление бората с эндотермическим эффектом [11]. Такой вид кривой ДТА объясняют также перегревом, когда имеет место стадия распада, а затем «запоздавшее» разложение одного из образовавшихся продуктов [72]. В продукте распада преобладает $RbZr_2(PO_4)_3$, и в малом количестве присутствует примесь неустановленного состава. После второго эндоэффекта заканчивается убыль массы.

$RbZrF_2PO_4 \cdot 0.5H_2O$. Эндоэффекты в интервале 615-700°C обусловлены, вероятно, разложением с образованием плотно упакованных соединений. Вначале рыхлый продукт становится

плотным. В интервале 761-796°C происходит эндотермическая кристаллизация $\text{Rb}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$ и $\text{RbZr}_2(\text{PO}_4)_3$, найденных в продукте прокаливании до 950°C, в котором содержится также ZrO_2 .

$\text{RbZr}_3\text{F}_4(\text{PO}_4)_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$. Эффект на кривой ДТА, обусловленный плавлением, сопровождается незначительной убылью массы (0.6%). Дальнейшая убыль (1.8%) до 675°C происходит без термоэффекта. Высокотемпературные эндоэффекты не сопровождаются убылью массы. Интенсивная убыль HF начинается при температуре выше 670°C.

В продуктах прокаливании $\text{Rb}_3\text{H}_3\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$, $\text{RbZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{RbZr}_3\text{F}_4(\text{PO}_4)_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ содержатся одинаковые компоненты: $\text{Rb}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$, $\text{RbZr}_2(\text{PO}_4)_3$ и ZrO_2 .

Для **$\text{Rb}_2\text{Zr}_3\text{OF}_6(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$** после удаления воды происходит сначала медленная (начиная с 416°C), а в интервале температур 624-1000°C интенсивная потеря массы (удаление фтора). На кривой ДТА наблюдаются два высокотемпературных эндоэффекта, причем если первый сопровождается убылью массы, то второй без нее. Вероятно, он связан с разложением или плавлением.

Так же как и для фазы $\text{RbZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, для $\text{Rb}_2\text{Zr}_3\text{OF}_6(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ интенсивная убыль HF начинается при высокой температуре (660°C).

Фаза **$\text{ZrF}_4 \cdot \text{Rb}(\text{PO}_4)_{0.33} \cdot \text{RbNO}_3$** устойчива до 584°C (убыль массы составляет 0.6%). При этой температуре начинается инконгруэнтное плавление (рис. П17). Общая убыль массы при нагревании до 1000°C составляет 40% при теоретически возможной 43.27%. Термическая устойчивость соединения $\text{ZrF}_4 \cdot \text{Rb}(\text{PO}_4)_{0.33} \cdot \text{RbNO}_3$ характерна для солей с ионным характером связей.

Безводные и обезвоженные ФФЦР, как и фосфаты, термоустойчивы и, возможно, радиационно устойчивы (табл. 17).

4.3.2.4. Фторофосфатоцирконаты цезия

В соединении **$\text{CsH}_2\text{Zr}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$** ранее указывали меньшее содержание воды (1.5H₂O) [50]. По данным ТГА состав уточнен. После удаления воды (эндоэффект 76-145°C на кривой ДТА) обезвоженный продукт гигроскопичен, структура его изменилась (табл. П13, П18). При изотермическом (250°C)

Таблица.17. Термическая устойчивость фторофосфатометаллатов [42]

Ti		Zr		Hf	
Соединение	Температура разложения, °C	Соединение	Температура разложения, °C	Соединение	Температура разложения, °C
1	2	3	4	5	6
1-я группа					
-	-	$K_3H_3Zr_3F_3(PO_4)_5$	553-544 (-)	$K_3H_3Hf_3F_3(PO_4)_5$	600-576 (-)
-	-	$CsH_2Zr_2F_2(PO_4)_3 \cdot 2H_2O$	344-452 (-)	$CsH_2Hf_2F_2(PO_4)_3 \cdot 2H_2O$	432-481 (-)
-	-	$ZrF_4 \cdot Rb(PO_4)_{0.33} \cdot RbNO_3$	585-618 (-)	-	-
2-я группа					
-	-	$RbZrF_2PO_4 \cdot 0.5H_2O$	634-663 (-)	$RbHfF_2PO_4 \cdot 0.5H_2O$ (форма 1)	676-698 (-)
-	-	$\alpha-CsZrF_2PO_4 \cdot 0.5H_2O$	723-721 (-)	$CsHfF_2PO_4 \cdot 0.5H_2O$	778-798 (-)
3-я группа					
-	-	$NaZr_2F_6(PO_4) \cdot 4H_2O$	424-446 (+)	-	-
-	-		508-517 (-)	-	-
$K_3Ti_4O(OH)F_7(PO_4)_3 \cdot 5H_2O$	572-595 (+)	$Rb_3H_3Zr_3F_3(PO_4)_5$	623 (+)	$Rb_3H_3Hf_3F_3(PO_4)_5$	660 (+)
$CsTi_3O_3F_4PO_4 \cdot 3H_2O$	571-589 (+)	$Cs_2Zr_3O_2F_4(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$	660-720 (+)	-	-
4-я группа					
-	-	$Rb_2Zr_3OF_6(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	552-562 (+)	-	-
-	-	$Cs_2Zr_3OF_6(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$	588-614 (+)	-	-

98

Таблица 17 (окончание)

1	2	3	4	5	6
		5-я группа			
$K_2Ti_2O_{2.5}F_2PO_4 \cdot 2H_2O$	478-494 (-)	$RbZr_3F_4(PO_4)_3 \cdot 1.5H_2O$	605-633 (-)	-	-
-	-	$CsZr_2F_6PO_4 \cdot 4H_2O$	456-513 (-)	$CsHf_2F_6PO_4 \cdot 4H_2O$	490-502 (+)
-	-	$\beta-CsZrF_2PO_4 \cdot 0.5H_2O$	523-536 (+)	-	-
-	-	$\alpha-CsZrF_2PO_4 \cdot H_2O$	706-728 (-)	-	-
		Прочие			
-	-	-	-	$KHf_2F_3PO_4 \cdot 2H_2O$	493-510 (+)
-	-	-	-	$Hf_3O_2F_2(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	531-591 (-)
<p>Примечание. Полужирным шрифтом отмечена наиболее высокая температура разложения; (-) и (+) – эндо- и экзоэффект соответственно.</p>					

и динамическом (380°C) нагреваниях образуются одинаковые продукты, состоящие из аморфной и кристаллической фаз, состав которых не установлен. При этом кристаллические образования сферолитоподобны. Затем в интервале 344-480°C убыль массы составляет практически половину от всей убыли HF. В этом случае после эндоэффекта (344-452°C) продукт имеет состав $CsHZr_2F(PO_4)_3$.

На кривой ДТА фазы $CsH_2Zr_2F_2(PO_4)_3 \cdot 2H_2O$, выделенной из растворов без фтористоводородной кислоты и выдержанной в течение 10 месяцев (содержание фтора в осадке – 5.4%), наблюдается только два эндоэффекта, в то время как для фазы, полученной в присутствии HF, через два года с момента выделения (содержание фтора в осадке 3.1%), имеется еще экзоэффект (рис. П18). Эндоэффект при температуре 417-463°C относится к твердофазному превращению [85]. Он сопровождается малой (0.8 мас.%) убылью массы. Несмотря на то, что на первой кривой нет экзоэффекта, конечный продукт прокаливания (970°C) также кристаллический $CsZr_2(PO_4)_3$ (табл. 18). Соединение такого вида получали прокаливанием двуокиси циркония с $(NH_4)_2HPO_4$ и Cs_2CO_3 [169]. Этот фосфатоцирконат обладает ультрамалым тепловым расширением [163].

На кривой ДТА $CsZr_2F_6PO_4 \cdot 4H_2O$ кроме сильного эндоэффекта (143-200°C), вызванного удалением воды (рис. П18), наблюдаются также слабые эндоэффекты при температуре 290 и 334°C, обусловленные, по-видимому, потерей небольшого количества конституционной воды [85]. Изотермическое нагревание ФФЦЦ $CsZr_2F_6PO_4 \cdot 4H_2O$ при 250°C привело к образованию аморфного продукта [40]. Если в ИК-спектре исходного соединения наблюдается три полосы валентных колебаний $\nu(OH)$ при частотах 3624, 3522 и 3209 cm^{-1} , то после удаления воды (250°C) в этой области только одна широкая полоса при 3445 cm^{-1} , вызванная, вероятно, небольшой гигроскопичностью продукта (рис. П7, П9). При 400°C образец слабо раскристаллизован. При температуре 510°C получен продукт с новой структурой (табл. П16). Его рентгенограмма не идентифицируется. При нагревании изменяются связи PO_4 -группы (рис. П7, П9). Если при температуре до 400°C ее симметрия близка к тетраэдрической (сравнительно узкая полоса $\nu_3(PO_4)$), то при 510°C она значительно ниже. Как при 400°C, так и при 510°C в спектре имеются полосы 3483 и 3463 cm^{-1}

соответственно, относимые к колебаниям воды. Следуя кривой убыли массы и учитывая изменение структуры, образование предполагаемого соединения $\text{CsZr}_2\text{O}_{0.5}\text{F}_5\text{PO}_4$ сопровождается эндоэффектом при 456-513°C (рис. П18). Начиная с 520°C происходит непрерывная убыль массы, вызванная удалением HF, образующимся в результате пирогидролитического разложения, с заменой фтора на кислород, при этом в ИК-спектре образца наблюдается интенсивная узкая полоса при 802 см^{-1} , которую относят к связи Zr–O или $\gamma(\text{POH})$. Слегка спекшийся продукт прокаливания $\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при 970°C в условиях ТА состоит из смеси ZrO_2 с $\text{Cs}_3\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ или смеси диоксида с Cs_2ZrF_6 , $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$ или с $\text{Cs}_3\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$ и фазы неизвестного состава (пики 3.10 и 4.16Å) (табл. П17). Пирофосфаты по рентгенограммам не обнаружены.

Несмотря на идентичность состава и ИК-спектров цезиевого соединения с натриевым соединением, продукты их термического разложения различны.

После удаления воды при изотермическом нагревании $\alpha\text{-CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ до 250°C, исходя из ИК-спектров, изменения в структуре незначительны. Безводный $\text{CsZrF}_2\text{PO}_4$ гигроскопичен. В отличие от $\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, связи воды в соединении даже после нагревания до 400°C и ее последующего поглощения из воздуха сохраняются. Однако при 400°C суммарная ширина полос, относимых к $\nu_3(\text{PO}_4)$, увеличивается (рис. П9). После обезвоживания ФФЦЦ $\text{CsZrF}_2\text{PO}_4$ практически термоустойчив до 720°C, когда происходит, вероятно, инконгруэнтное плавление. Конечный продукт прокаливания (980°C) содержит ZrO_2 , $\text{Cs}_3\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ и фазу неустановленного состава.

Ранее аморфному соединению $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{OF}_6(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ была приписана формула $\text{Cs}_3\text{Zr}_3\text{O}_{1.5}\text{F}_6(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [49], которая уточнена методами ТА (рис. П19, П20) и РСА. После удаления воды в интервале 230-760°C убыль массы незначительна. В этом интервале температур наблюдается два эндоэффекта: первый (670-681°C) вызван, вероятно, обратимым полиморфным превращением промежуточного продукта, второй (740-758°C) – инконгруэнтным плавлением, в результате которого образуются ZrO_2 , $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$ и фаза неустановленного состава. В интервале 770-996°C происходит удаление основной части фтора (10.11% в пересчете на фтор), но без термических эффектов.

Конечный продукт прокаливания ($\sim 1000^\circ\text{C}$), представляющий собой плав, при растирании становится липким. На рентгенограмме нет характерного для рентгеноаморфных фаз «горба», но проявляются очень слабые линии кристаллического вещества. При промывании осадка небольшим количеством воды изотропная аморфная часть растворяется. Нерастворившийся осадок состоит из иголочек двуокиси циркония – бадделеита и незначительного количества ZrF_4 .

Для фазы $\text{CsZr}_3\text{O}_{1.25}\text{F}_4(\text{PO}_4)_2(\text{NO}_3)_{0.5}\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ удаление NO_2 , как и фтора, происходит постепенно, без эндоэффекта плавления CsNO_3 ($414, 417^\circ\text{C}$) [107]. После удаления оксида азота происходит кристаллизация промежуточного продукта (экзоэффект 510°C). Резкий переход от экзоэффекта (690°C) к эндоэффекту (695°C) можно объяснить наличием двух следующих друг за другом стадий – перекристаллизации, приводящей к распаду промежуточного продукта. В продукте прокаливания, помимо известных фосфатоцирконатов, обнаружена неидентифицированная фаза, являющаяся, вероятно, оксосоединением $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$, но с иной структурой, чем у известного оксофосфата такого же состава (табл. П18).

В конечных продуктах прокаливания ($\sim 1000^\circ\text{C}$) большинства соединений отмечен ZrO_2 , причем для $\text{CsH}_2\text{Zr}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ его весьма мало. В их ИК-спектрах не содержится полос поглощения, относимых к $\nu(\text{Zr-F})$, но имеются полосы $\nu(\text{Zr-O})$, как в бадделеите (739 см^{-1}), которые при изотермическом прокаливании проявляются уже при $400\text{-}630^\circ\text{C}$ (табл. П16-П18). Для продуктов ($\sim 1000^\circ\text{C}$) сохраняется слабая полоса в интервале $3423\text{-}3424\text{ см}^{-1}$, относимая к колебаниям воды. Это может объясняться гигроскопичностью продуктов разложения. Для $\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{OF}_6(\text{PO}_4)_2\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsZr}_3\text{O}_{1.25}\text{F}_4(\text{PO}_4)_2(\text{NO}_3)_{0.5}\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ помимо известных фосфатоцирконатов обнаружены неидентифицированные фазы (табл. П16-П18). Вероятно, это оксосоединения циркония. При термическом разложении $\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsZrF}_2(\text{PO}_4)\cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{O}_2\text{F}_4(\text{PO}_4)_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$, наряду с фосфатоцирконатами, отмечен Cs_2ZrF_6 , т.е. происходит перераспределение связей.

Таблица 18. Продукты термического разложения соединений циркония

Исходное соединение	Продукты нагревания [20, 40, 52, 56]	
	промежуточные (>300)	конечные (970-1000)
NaZrO _{0,5} F(PO ₄) ₄ ·4H ₂ O усл	NaZr ₂ (PO ₄) ₃ , NaZr ₅ (PO ₄) ₇ , Zr ₂ O(PO ₄) ₂ , ZrO ₂ (780)	NaZr ₂ (PO ₄) ₃ Zr ₂ O(PO ₄) ₂ , ZrO ₂ ZrO ₂ NaZr ₂ (PO ₄) ₃ , фаза x*
NaH ₂ Zr ₃ F ₃ (PO ₄) ₄ ·3H ₂ O	-	NaZr ₂ (PO ₄) ₃ , ZrO ₂
NaZr ₂ F ₆ (PO ₄) ₄ ·4H ₂ O	Na ₇ Zr ₆ F ₃₁ , NaZr ₅ (PO ₄) ₇ (424-446)	NaZr ₂ (PO ₄) ₃ , NaZr ₅ (PO ₄) ₇ , ZrO ₂
K ₃ H ₃ Zr ₃ F ₃ (PO ₄) ₅	-	KZr ₂ (PO ₄) ₃ , K ₂ Zr(PO ₄) ₂
K ₄ Zr ₄ O _{2,5} F ₈ (HPO ₄) ₂ (NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	KZr ₂ (PO ₄) ₃ , KZrOF ₃ , ZrO ₂ (429) KZr ₂ (PO ₄) ₃ , KZrOF ₃ , ZrO ₂ , ам (480) KZr ₂ (PO ₄) ₃ , K ₂ Zr ₂ O ₅ (690)	KZr ₂ (PO ₄) ₃ , KZrOF ₃ , ZrO ₂
Rb ₃ H ₃ Zr ₃ F ₃ (PO ₄) ₅	-	RbZr ₂ (PO ₄) ₃ , Rb ₂ Zr(PO ₄) ₂
RbZrF ₂ PO ₄ ·0.5H ₂ O	Rb ₂ Zr(PO ₄) ₂ , RbZr ₂ (PO ₄) ₃	Rb ₂ Zr(PO ₄) ₂ , RbZr ₂ (PO ₄) ₃ , ZrO ₂
RbZr ₃ F ₄ (PO ₄) ₃ ·1.5H ₂ O	-	Rb ₂ Zr(PO ₄) ₂ , RbZr ₂ (PO ₄) ₃ , ZrO ₂
CsH ₂ Zr ₂ F ₂ (PO ₄) ₃ ·2H ₂ O	CsHZr ₂ F(PO ₄) ₃ (344-452)	CsZr ₂ (PO ₄) ₃
CsZr ₂ F ₆ PO ₄ ·4H ₂ O	-	ZrO ₂ , Cs ₃ Zr _{1,5} (PO ₄) ₃ ZrO ₂ , Cs ₂ ZrF ₆ , CsZr ₂ (PO ₄) ₃
α-CsZrF ₂ PO ₄ ·0.5H ₂ O	-	ZrO ₂ , Cs ₃ Zr _{1,5} (PO ₄) ₃ , CsZr ₂ (PO ₄) ₃
Cs ₂ Zr ₃ OF ₆ (PO ₄) ₂ ·3H ₂ O	Cs ₂ Zr ₃ OF ₆ (PO ₄) ₂ (~600) ZrO ₂ , CsZr ₂ (PO ₄) ₃ , фаза x (~750)	ZrO ₂ , Cs ₃ Zr _{1,5} (PO ₄) ₃ (Cs ₂ Zr(PO ₄) ₂), фаза x
CsZr ₃ O _{1,25} F ₄ (PO ₄) ₂ (NO ₃) _{0,5} ·4.5H ₂ O	CsZr ₃ O _{1,5} F ₄ (PO ₄) ₂ (264-496)	- CsZr ₂ (PO ₄) ₃ , Cs ₂ Zr(PO ₄) ₂ , ZrO ₂

Примечание. Здесь и в табл. 19 в скобках указана температура нагревания, °С. Обозначения: усл – состав условный; ам – рентгеноаморфная фаза неустановленного состава.

*Фаза неустановленного состава.

Таким образом, для кристаллических $\text{CsH}_2\text{Zr}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и аморфных соединений $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{O}_3\text{F}_6(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsZr}_3\text{O}_{1.25}\text{F}_4(\text{PO}_4)_2(\text{NO}_3)_{0.5} \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ определена термоустойчивость (табл. 17). Уточнен состав исходных ФФЦ $\text{CsH}_2\text{Zr}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{OF}_6(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. В процессе нагревания методами ТГА и РФА обнаружены кристаллические соединения $\text{CsZr}_2\text{O}_{0.5}\text{F}_5\text{PO}_4$, $\text{CsHZr}_2\text{F}(\text{PO}_4)_3$, $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{OF}_6(\text{PO}_4)_2$, которые обладают рентгенолюминесценцией, по интенсивности сопоставимой с люминофорами BaSO_4 и CaF_2 .

4.3.3. СОЕДИНЕНИЯ ГАФНИЯ

4.3.3.1. Фторофосфат гафния

На кривой ДТА $\text{Hf}_3\text{O}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (65-163°C) имеется растянутый эндоэффект, вызванный как удалением воды, так, вероятно, и конденсацией ОН-групп (рис. П22).

4.3.3.2. Фторофосфатогафнаты калия

На кривой ДТА ФФГК $\text{K}_3\text{H}_3\text{Hf}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$ проявляется два эндоэффекта (рис. П21) [37, 39]. Узкий интенсивный эффект при температуре 600-576°C сопровождается убылью массы, причем температура образца, несмотря на нагревание, понижается. Ранее полагали, что для аналогичного соединения циркония эффект обусловлен плавлением [56], однако при неизотермическом прокаливании до 640°C плава не обнаружено, а в продукте нагревания выявлены $\text{KNHf}_2(\text{PO}_4)_3$, кристаллическая и аморфная (на рентгенограмме имеется гало) фазы неустановленного состава. Эндоэффект при 718-750°C более слабый и практически не связан с убылью массы, обусловлен разложением промежуточного продукта. Продукт нагревания при температуре 980°C состоит из $\text{KNHf}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\alpha\text{-K}_2\text{Hf}(\text{PO}_4)_2$.

Температура разложения для гафниевого соединения (600-576°C) выше, чем для циркониевого аналога (553-544°C).

Вода из ФФГК $\text{KNHf}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ удаляется в два этапа, по одной молекуле на каждом (по данным ТА). Полученный продукт гигроскопичен. После нагревания в изотермических условиях (300-400°C), когда образец теряет воду, при

последующем охлаждении он немедленно ее набирает. Структурный мотив сохраняется, но незначительные изменения имеют место (табл. П19). В интервале температур 493-510°C наблюдается экзоэффект, не сопровождающийся убылью массы, вероятно, происходит кристаллизация промежуточного продукта. Далее наблюдается до пяти небольших эндоэффектов. Наибольший из них при 752-770°C обусловлен, по-видимому, распадом на двойные фосфаты $K_2Hf(PO_4)_2$, $KHf_2(PO_4)_3$ и HfO_2 , обнаруженные в продукте прокаливания до 950°C. Убыль массы подтверждает состав исходного соединения.

4.3.3.3. Фторофосфатогафнаты рубидия

Кривые ТА ФФГР представлены на рис. П22. Различие в составе двух форм $RbHfF_2PO_4 \cdot 0.5H_2O$ значительно сказывается на кривых ДТА, как подобное отмечали ранее [43, 73]. Кроме эндоэффекта, вызванного удалением воды (82-148°C и 82-120°C), на кривых ДТА для формы 1 наблюдается эндоэффект (690-698°C), обусловленный инконгруэнтным плавлением, а для формы 2 – экзоэффект (652-661°C) с последующим эндоэффектом (661-682°C), которые не сопровождаются убылью массы. Такой эффект в большинстве случаев приписывают кристаллизации аморфного продукта. Однако в данном случае перед началом эффекта (615°C) продукт кристаллический (табл. П21). Продуктами прокаливания при 950°C фазы II обеих форм являются $Rb_2Hf(PO_4)_2$, $RbHf_2(PO_4)_3$, RbF и HfO_2 в различных соотношениях.

Продукт прокаливания $HfF_4 \cdot Rb(PO_4)_{0.33} \cdot RbNO_3$ при температуре 980°C является смесью Rb_3HfF_7 и HfO_2 . Для аналогичного циркониевого соединения его состав не был идентифицирован.

Фторофосфатогафнат рубидия $Rb_3H_3Hf_3F_3(PO_4)_5$ относительно устойчив на воздухе до ~600°C. На кривой ДТА наблюдается экзоэффект (660°C), который объясняют чаще всего кристаллизацией аморфной фазы, образующейся после удаления воды. Однако перед его началом (650°C) структура продукта близка к структуре исходного соединения (табл. П20, П21). Такой эффект может быть вызван также реакцией между твердыми фазами или полиморфными превращениями [72].

После экзотермического эффекта следует эндотермический эффект (666°C), вызванный разложением вещества. При 670-680°C имеет место $\text{RbHf}_2(\text{PO}_4)_3$, изоструктурный $\text{RbZr}_2(\text{PO}_4)_3$ и фаза неустойчивого состава, причем первый преобладает. Все продукты сыпучие. Следов плавления не наблюдали. На кривой ТГ отмечена прибавка массы, компенсирующая предыдущую потерю. Далее снова происходит небольшая потеря. При записи ТГ в аргоне прибавка массы не отмечена, а экзотермический эффект смещен на кривой ДСК до 706°C. Эффект прибавки вызван, вероятно, пиролизом, который сначала был затруднен из-за присутствия HF, но при потере части HF происходит быстрое поглощение влаги воздуха и распад промежуточного соединения, сопровождающийся эндотермическим эффектом. Потеря массы до экзотермического эффекта равна 1.6, после – 1.4 мас.%. Общая потеря равна 3.84%, с учетом замены фтора на кислород в пересчете на фтор. Химическим анализом найдено 4.3% F. По-видимому, подобный процесс происходит и в случае фторофосфатоцирконата $\text{Rb}_3\text{H}_3\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$, но так как для последнего резкий температурный скачок не был увязан с изменением массы, он был объяснен перегревом, когда имеет место стадия распада, а затем «запоздавшее» разложение одного из образовавшихся продуктов [72].

Если предположить, что гафниевые соединения изоструктурны циркониевым, то продуктами разложения при температуре 980°C являются $\text{RbHf}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Rb}_2\text{Hf}(\text{PO}_4)_2$. Кроме того, в смеси присутствует небольшое количество HfO_2 .

4.3.3.4. Фторофосфатогафнаты цезия

На кривых ДТА $\text{CsH}_2\text{Hf}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ эндотермический эффект при температуре 432-481°C сопровождается потерей массы, и, по данным ТГ, образуется (520°C) монофазный кристаллический остаток (табл. П18) формульного состава $\text{CsHnHf}_2\text{F}(\text{PO}_4)_3$. Его анизотропные кристаллы имеют форму тетрагональных табличек, для которых наблюдается двойникование и тройникование (рис. 24). Такое соединение ранее не было известно, но получен его циркониевый аналог $[\text{amH}_n]_{1/2}[\text{Zr}_2(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}$, где am – амин и $n=2$ [174]. По ИК-спектру соединение $\text{CsHnHf}_2\text{F}(\text{PO}_4)_3$ содержит PO_4^- и HPO_4^- группы (рис. П13; табл. П28). В этом случае формула исходного соединения должна выглядеть как $\text{CsH}_2\text{Hf}_2\text{F}_2(\text{HPO}_4)_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а новой фазы – как $\text{CsHnHf}_2\text{F}(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$.

Дальнейшее нагревание (520-720°C) сопровождается медленной убылью массы (0.65%), после которой имеет место экзоэффект (729-738°C) с последующим эндоэффектом 738-740°C, что вызвано перекристаллизацией промежуточного продукта с быстрым разложением и образованием $\text{CsHf}_2(\text{PO}_4)_3$. При малых навесках (0.08-0.12 г) экзоэффект не проявляется. Прокаливание до 1000°C приводит к образованию сыпучего фосфатогафната цезия (ФГЦ), изоструктурного $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$. При изотермическом прокаливании этот ФГЦ отмечен уже при 400°C. Ранее его получали из смеси фосфата цезия и оксида гафния с добавлением V_2O_5 в качестве флюса или оксида гафния, фосфорной кислоты и нитрата или оксалата цезия в течение многочасового постадийного нагревания от 200 до 1200°C [9, 103]. ФГЦ $\text{CsHf}_2(\text{PO}_4)_3$ интересен тем, что является перспективным материалом с ультрамалым тепловым расширением – наименьшим среди известных малорасширяющихся керамик, который способен выдерживать тепловые удары любой практически достигаемой интенсивности [103]. Вероятно, как и $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$, он будет активным и селективным катализатором дегидратации спиртов, источником цезия-137 для исследований в ядерной медицине и радиозоологии [9].

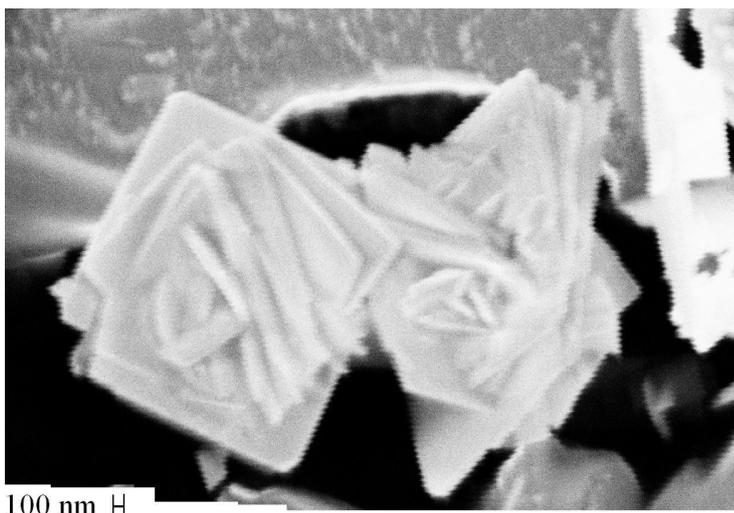


Рис. 24. СЭМ-изображение $\text{CsHf}_2\text{F}(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$. Представлено А.Т.Беляевским

На кривой ДТА $\text{CsHf}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ имеется два эндоэффекта, сопровождающихся убылью массы. Из них низкотемпературный связан с дегидратацией, а высокотемпературный (778-798°C) вызван удалением фтора в виде HF и разложением промежуточного продукта, причем разложение проходит быстро, так же как для $\text{K}_3\text{H}_3\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$ [56] и $\text{CsNHf}_2\text{F}(\text{PO}_4)_3$. Часть фтора (убыль массы 0.86%) в интервале температур 400-700°C удаляется постепенно, не сопровождаясь тепловым эффектом. После изотермического прокаливания при температуре 400°C структура образца не изменилась.

После обезвоживания ФФГЦ $\text{CsHf}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ продукт становится рентгеноаморфным, затем кристаллизуется в интервале температур 490-502°C (экзоэффект). При этом экзоэффект переходит в эндоэффект при 502-549°, после которого в основном образуются HfO_2 и, вероятно, $\text{CsHf}_2\text{F}(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$ (табл. П18). Процесс сопровождается постепенным удалением HF (рис. П23). После эндоэффекта (786-814°C) кристаллический продукт нагревания представляет собой спек $\text{CsHf}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{CsHf}_2\text{F}(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$, HfO_2 и фазы γ , по-видимому аморфной $\text{CsHf}_2\text{O}_{4.5}$.

Аморфные ФФГЦ с условными формулами $\text{Cs}_2\text{Hf}_3\text{O}_{1.5}\text{F}_5(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_5\text{H}_4\text{Hf}_3\text{F}_7(\text{PO}_4)_{3.66}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ состоят каждая из нескольких аморфных фаз, которые после убыли воды постепенно теряют массу. После размытого эндоэффекта на кривой ДТА фторофосфатонитрата при температуре 706°C продукт оплавлен. Эндоэффекты в интервале температур 706-790°C вызваны, по-видимому, как и для других ФФГЦ, разложением.

Продукты динамического нагревания (при ~1000°C) $\text{CsHf}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsHf}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_2\text{Hf}_3\text{O}_{1.5}\text{F}_5(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_5\text{H}_4\text{Hf}_3\text{F}_7(\text{PO}_4)_{3.66}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ состоят из смеси сыпучих фаз в различных соотношениях $\text{Cs}_3\text{Hf}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, $\text{CsHf}_2(\text{PO}_4)_3$ и HfO_2 . Причем в смесях присутствуют также неидентифицированные фазы. При изотермическом нагревании (900°C) фторофосфатонитрата в течение 5 ч образуются преимущественно $\text{Cs}_3\text{Hf}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ и HfO_2 . Обе смеси, полученные из фторофосфатонитрата, образуют прочный спек. Несмотря на то, что исходная фаза $\text{Cs}_5\text{H}_4\text{Hf}_3\text{F}_7(\text{PO}_4)_{3.66}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ содержит, в отличие от всех предыдущих ФФГЦ (Cs/Hf=0.5-1.0), больше цезия (Cs/Hf=1.67), ИК-спектры продуктов прокаливания аморфных фаз практически идентичны. После высокотемпературного нагревания (~1000°C) все продукты, по данным ИК-спектроскопии, содержали гигроскопическую воду (табл. П28, рис. П13).

Кривые ТГ соответствуют составу соединений: чем в них больше воды на моль гафния, тем круче наклон кривых при низких температурах (рис. П23). Последующий наклон вызван удалением фтора, на который оказывает влияние содержание PO_4 - и HPO_4 -групп в исходном соединении. При малом м.о. $\text{PO}_4^{3-}/\text{Hf}=0.5$ из соединения $\text{CsHf}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ происходит постепенное удаление фтора. На кривой ТГ наблюдается небольшой перегиб при температуре $\sim 800^\circ\text{C}$; при м.о, равном единице ($\text{CsHfF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$), перегиб наблюдается около 700°C , а при $\text{PO}_4^{3-}/\text{Hf}=1.5$ ($\text{CsH}_2\text{Hf}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) имеется два перегиба – при температуре ~ 430 и $\sim 750^\circ\text{C}$ соответственно, причем первый больше второго. Начало удаления воды для соединений гафния выше, чем для циркония, но температура экстремумов для него ниже, кроме кривой для $\text{CsHf}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, т.е. эффекты для гафния более узкие.

Ранее для фторосульфатов было установлено, что при наличии в структуре мостиков $\text{Zr-SO}_4\text{-Zr}$ имеются две полосы поглощения $\nu_4(\text{SO}_4)$, а для соединений с циклической SO_4 -группой ($\text{Zr}=\text{SO}_4$) – три [44]. Исходя из вышеизложенного, для соединений, содержащих трехзамещенные фосфатные группы, сделано отнесение PO_4 -групп к одному из типов (табл. 14). Для ФФГЦ $\text{CsH}_2\text{Hf}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, содержащего помимо PO_4 -групп HPO_4 -группы, в продукте прокаливания $\text{CsHf}_2(\text{PO}_4)_3$ имеют место мостиковые PO_4 -группы, что известно как по данным РСТА [150], так найдено и по данным ИК-спектроскопии. При этом зачастую если в исходных соединениях имеются мостиковые PO_4 -группы, то в результате прокаливания до температуры $980\text{-}1000^\circ\text{C}$ они преобразуются в циклические.

Определена термоустойчивость фторофосфатогафнатов цезия кристаллических $\text{CsHf}_2\text{F}_2(\text{HPO}_4)_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsHfF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsHf}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и рентгеноаморфных среднего состава $\text{Cs}_2\text{Hf}_3\text{O}_{1.5}\text{F}_5(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_5\text{H}_4\text{Hf}_3\text{F}_7(\text{PO}_4)_{3.66}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (табл. 17). При нагревании $\text{CsHf}_2\text{F}_2(\text{HPO}_4)_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на воздухе получен новый ФФГЦ $\text{CsHf}_2\text{F}(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2$, который выше 700°C теряет HF и образует $\text{CsHf}_2(\text{PO}_4)_3$ (табл. 19). Наибольшую термостойкость среди изученных ФФГЦ имеет $\text{CsHfF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (770°C). Установлена значительная рентгенолюминесценция у $\text{CsHf}_2(\text{PO}_4)_3$ и ее малая интенсивность у фторофосфатогафнатов.

Таблица 19. Продукты термического разложения соединений гафния

Исходное соединение	Продукты нагревания [39, 55]	
	промежуточные	конечные
$K_3H_3Hf_3F_3(PO_4)_5$	$KHf_2(PO_4)_3$, фаза x , фаза y^{*1} (640)	
$\alpha, \beta-RbHfF_2PO_4 \cdot 0.5H_2O$	-	$Rb_2Hf(PO_4)_2$ $RbHf_2(PO_4)_3$ RbF, HfO_2 Rb_3HfF_7, HfO_2
$HfF_4 \cdot Rb(PO_4)_{0.33} \cdot RbNO_3$ $CsHf_2F_6PO_4 \cdot 4H_2O$	$HfO_2, CsNHf_2F(PO_4)_3^{*2}$ (~500); $CsHf_2(PO_4)_3$, $CsNHf_2F(PO_4)_3, HfO_2$, $CsHf_2O_{4.5}^{*2}$	-
$Hf_3O_2F_2(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	-	HfO_2 $RbHf_2(PO_4)_3$ фаза x
$CsH_2Hf_2F_2(PO_4)_3 \cdot 2H_2O$ $Cs_5H_4Hf_3F_7(PO_4)_{3.66}(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	$CsNHf_2F(PO_4)_3$ (520)	$Cs_3Hf_2(PO_4)_3$ $Cs_3Hf_{1.5}(PO_4)_3$ HfO_2
Примечание.		
* ¹ Фаза x – кристаллическая, фаза y – рентгеноаморфная.		
* ² Предполагаемый состав фазы.		

4.3.4. Сопоставление данных термического анализа

На кривых ДТА всех водных соединений ФФМем имеется, по крайней мере, один эндоэффект в интервале температур 65-192°C (Me – Ti), 45-300°C (Me – Zr), 65-212°C (Me – Hf), а для некоторых – таких эффектов два, вызванных дегидратацией. Температура экстремальной точки эффекта удаления воды соединений $K_2Ti_2O_{2.5}F_2PO_4 \cdot 2H_2O$, $NaZrO_{0.5}F(PO_4) \cdot 4H_2O$ и $CsHf_2F_6PO_4 \cdot 4H_2O$ достигает 494, 319, 364°C соответственно, в то время как у других ФФМем она значительно ниже. После удаления воды продукты нагревания, как правило, рентгеноаморфны.

На многих кривых ДТА имеют место экзоэффекты, вызванные кристаллизацией промежуточных рентгеноаморфных продуктов и(или) их разложением. Высокотемпературные эндоэффекты обусловлены разложением на более простые, чем исходный продукт, составляющие, а также плавлением. Состав фаз, образовавшихся в результате прокаливании до температуры

970-1000°C (конечные продукты), а также промежуточных фаз установлен методом РФА. В то время как фосфатные и гидрофосфатные группы соединений $\text{Me}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при прокаливании до температуры 1000°C конденсируются, образуя пирофосфаты, для ФФМеМ образования пирофосфатов по рентгенограммам обнаружено не было не только для основных и средних солей, но, в отличие от гидрофосфатов, также для кислых ФФМеМ. Последнее объясняется, по-видимому, тем, что для последних вместо конденсации HPO_4 -групп с выделением воды водород соединяется со фтором и удаляется в форме HF.

По характеру разложения и по эффектам на кривых ДТА соединения ФФМеМ отнесены к нескольким группам* [42].

Наличие ионов водорода в кислых ФФМеМ $\text{K}_3\text{H}_3\text{Me}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$ и $\text{CsH}_2\text{Me}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или высокого мольного отношения F/Me в $\text{ZrF}_4 \cdot \text{Rb}(\text{PO}_4)_{0.33} \cdot \text{RbNO}_3$ препятствуют пирогиролизу (продукты распада – фосфатометаллаты). При этом на кривых ДТА наблюдается только один эндоэффект (рис. 25, кривая 1). Это первая группа соединений. ФФМе из этой группы ($\text{CsH}_2\text{Me}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), полученный в присутствии HF, дает на кривой после эндоэффекта высокотемпературный экзоэффект.

Для второй группы соединений $\alpha\text{-CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{RbMeF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (форма 1), $\text{CsHfF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ распад сопровождается, как и для первой группы, эндоэффектом, но происходит пирогиролиз (рис. 25, кривая 2). Конечными продуктами распада (~1000°C) являются фосфатометаллаты и MeO_2 (табл. 19).

Смена экзоэффекта значительным эндоэффектом (третья группа) характерна для соединений $\text{NaZr}_2\text{F}_6(\text{PO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_3\text{H}_3\text{Me}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$, $\text{RbHfF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (форма 2) (рис. 25, кривые 3, 4), причем для $\text{Rb}_3\text{H}_3\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$ переход происходит практически сразу (по типу взрыва). Конечные продукты разложения соединений этой, как и второй, группы – средние фосфатометаллаты $\text{MMe}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{MMe}_2(\text{PO}_4)_2$, кроме $\text{NaZr}_2\text{F}_6(\text{PO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{RbHfF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (форма 2), для которых в результате пирогиролиза образуется и ZrO_2 . К этой же группе, но образующей свою подгруппу, можно отнести кривые ДТА с экзоэффектом разложения и последующим

*При отнесении по группам низкотемпературные эндоэффекты, относящиеся к удалению воды, не учитывали.

очень слабым эндоэффектом. Такие кривые дают аморфные $K_2Ti_4O(OH)F_7(PO_4)_3 \cdot 5H_2O$, $CsTi_3O_3F_4PO_4 \cdot 3H_2O$, $Cs_2Zr_3O_2F_4(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$. Конечные продукты прокаливания – оксофосфатометаллаты и оксид Me(IV).

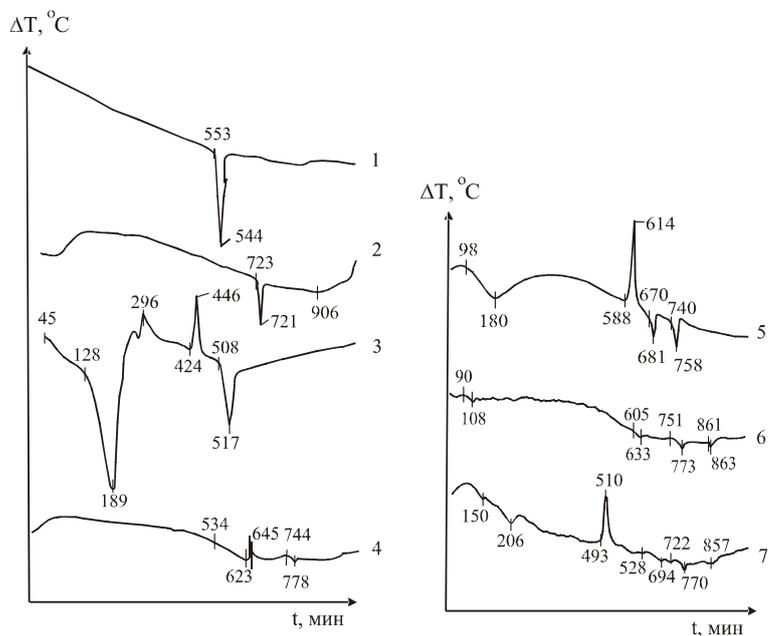


Рис.25. Типы кривых ДТА:

1 – $K_3H_3Zr_3F_3(PO_4)_5$; 2 – α - $CsZrF_2PO_4 \cdot 0.5H_2O$; 3 – $NaZr_2F_6(PO_4) \cdot 4H_2O$;
 4 – $Rb_3H_3Zr_3F_3(PO_4)_5$; 5 – $Cs_2Zr_3OF_6(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$;
 6 – $RbZr_3F_4(PO_4)_3 \cdot 1.5H_2O$; 7 – $KHf_2F_3PO_4 \cdot 2H_2O$

На кривых аморфных соединений основного характера $Rb_2Zr_3OF_6(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $Cs_2Zr_3OF_6(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ после дегидратации имеет место экзоэффект, вызванный, вероятно, кристаллизацией промежуточной аморфной фазы, а затем два эндоэффекта, связанных с распадом, плавлением и полиморфным превращением (рис. 25, кривая 5). Конечными продуктами распада ($\sim 1000^\circ C$) являются оксофосфато-, фосфатометаллаты и, непременно, MeO_2 .

К пятой группе относятся соединения $K_2Ti_2O_{2.5}F_2PO_4 \cdot 2H_2O$, $RbZr_3F_4(PO_4)_3 \cdot 1.5H_2O$, $CsMe_2F_6PO_4 \cdot 4H_2O$, β - $CsZrF_2PO_4 \cdot 0.5H_2O$, α - $CsZrF_2PO_4 \cdot H_2O$, для которых на кривых ДТА наблюдается три и более слабых эндоэффектов (рис. 25, кривая 6).

Особый характер разложения у ФФГК $\text{KNf}_2\text{F}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Для него имеет место интенсивный экзоэффект с серией слабых эндоэффектов (рис. 25, кривая 7).

Как следует из рис. 25, разложение соединения может происходить как с поглощением тепла (эндоэффект – кривая 1), так и с его выделением (экзоэффект – кривая 7). При этом сильный эндоэффект обусловлен инконгруэнтным плавлением. Разложение с экзоэффектом, по-видимому, сразу не сопровождается плавлением, которое отмечается, как правило, позже. Множественные последующие эндоэффекты позволяют предполагать разложение промежуточного продукта и (или) полиморфные превращения, одно из которых наблюдали для $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{OF}_6(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Причем известно, что удаление фтора или HF из фтористых соединений элементов подгруппы титана происходит постепенно без термоэффектов [58].

После удаления воды ФФМе рентгеноаморфны. Однако, даже подвергшись высокотемпературному нагреванию ($\sim 1000^\circ\text{C}$), все продукты при охлаждении, по данным ИК-спектроскопии, содержат гигроскопическую воду. Обезвоженные соединения характеризуются высокой термической стойкостью (табл. 17). Наиболее устойчивыми к термическому разложению после удаления воды оказались соединения $\alpha\text{-CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (723°C), $\alpha\text{-CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (706°C), $\text{CsHfF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (778°C) [39, 40], причем устойчивость соединений одинакового состава по щелочному металлу, фтору и фосфат-иону возрастает от легкого элемента-комплексообразователя (титана) к тяжелому (гафнию). Она также выше для цезиевых соединений относительно рубидиевых. Термическая устойчивость характерна для солей с ионными связями.

В процессе нагревания методами ТГА и РФА обнаружены кристаллические промежуточные соединения $\text{CsZr}_2\text{O}_{0.5}\text{F}_5\text{PO}_4$, $\text{CsHZr}_2\text{F}(\text{PO}_4)_3$, $\text{CsMe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{OF}_6(\text{PO}_4)_2$. Особый интерес из всех изученных ФФМеМ представляют $\text{CsH}_2\text{Me}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, после удаления из них воды соединения $\text{CsH}_2\text{Me}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3$ рентгеноаморфны. При последующем нагревании и после эндоэффекта ($432\text{-}481^\circ\text{C}$) получено кристаллическое соединение $\text{CsHMe}_2\text{F}(\text{PO}_4)_3$ (рис. 24), несмотря на то, что экзоэффекта, сопровождающего обычно кристаллизацию, не наблюдалось. Дальнейшее прокаливание приводит к образованию сыпучих $\text{CsMe}_2(\text{PO}_4)_3$.

Конечные продукты прокаливания соединений β -CsZrF₂PO₄·0.5H₂O, CsZr₂F₆PO₄·4H₂O, β -CsZrF₂PO₄·H₂O и Cs₂Zr₃O₂F₄(PO₄)₂·3H₂O в своем составе, помимо ZrO₂, содержат Cs₃Zr_{1.5}(PO₄)₃, Cs₂ZrF₆, а HfF₄·Rb(PO₄)_{0.33}·RbNO₃ – Rb₃HfF₇, HfO₂, RbF (табл. 18, 19). Соединения основного характера титана, а также циркония с калием при прокаливании образуют, помимо оксидов, оксосоединения K(Cs)TiOPO₄, Zr₂O(PO₄)₂, в отличие от циркониевых соединений с цезием. В этом проявляется меньшая склонность к гидролизу последних.

Благодаря термическому анализу подтверждены м.о. Cs/Me и PO₄³⁻/Me в соединениях CsH₂Me₂F₂(PO₄)₃·2H₂O путем идентификации продуктов прокаливания CsMe₂(PO₄)₃ (~1000°C). Предложен отличающийся от известного способ гидротермального синтеза CsMe₂(PO₄)₃.

4.4. ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

Представляет интерес рассмотреть возможность РЛ для некоторых фтористых, фосфатных и фторофосфатных соединений.

Исследование РЛ является одним из информативных методов изучения кристаллического строения соединений, в частности, выявления в их структуре дефектов. Люминофоры, преобразующие рентгеновское излучение в ультрафиолетовое, видимое и инфракрасное, находят широкое применение в различных областях практической жизни, в том числе в медицине [62, 63]. Они применяются в рентгенографии, для усиливающих люминесцентных экранов, для создания дозиметров, блоков оптически прозрачной керамики в системах компьютерной томографии, в мультidetекторных системах, в качестве пластинок для электронных микроскопов [141, 143]. Помимо медицинской диагностики их используют и в промышленных установках для дефектоскопии.

В качестве люминофоров уже применяют или перспективны сульфиды, галогениды, вольфраматы, сульфаты, фосфаты, окисульфиды и оксигалогениды металлов с различными активаторами Au, Ag, Pb и редкоземельными элементами.

В настоящее время известны рентгеновские люминофоры на основе ZnS, CdS, легированные Au, Ag и Pb, которые используются как в качестве непосредственных экранов в рентгеноспектроскопии и флюорографии, так и в качестве

усиливающих экранов, предназначенных для согласования спектральной чувствительности фотоматериалов или телевизионных трубок с источником рентгеновского излучения. Экраны из этих материалов должны иметь минимальный коэффициент отражения. ZnS в этом смысле является примером неудачного люминофора, поскольку имеет в видимом диапазоне 70-80% отражения. Люминофоры должны иметь хороший спектр отражения, который зависит от дисперсности пигмента. Чем она выше, тем ниже коэффициент отражения.

Одним из наиболее эффективных рентгенолюминофоров для усиливающих рентгеновских экранов является BaFCl, активированный европием [61]. Высокая эффективность преобразования, хорошая пропорциональность между выходом РЛ и мощностью дозы радиации, радиационная стойкость позволяют рассматривать его также как перспективный для дозиметров [147].

Соединения $A_{II}B_{VI}$ перспективны для создания фотоприемников, а также эффективных инъекционных излучателей в сине-зеленой, фиолетовой и УФ-областях спектра. При изготовлении усиливающих экранов применяется также BaSO₄, активированный добавками редкоземельных элементов или свинца. Его люминесценция лежит преимущественно в ультрафиолетовой области. Предложен также CaSO₄. Щелочно-галоидные люминофоры обладают сочетанием высокого выхода и благоприятным для многих практических целей спектральным составом, что делает их перспективными для использования в рентгенологии. Отмечено положительное влияние легирования $YAlO_3:Ce$ кристаллов Zr^{4+} на люминесцентные свойства [160]. Особый интерес представляют материалы, специально не легированные, в которых роль акцепторов играют соответствующие собственные (врожденные) дефекты в анионной и катионной подрешетках, так как, по-видимому, именно собственные дефекты являются компонентами наиболее эффективных центров излучательной рекомбинации [3]. Механизм переноса энергии при рентгеновском возбуждении еще не ясен.

Изобилие систем объясняется принципиальной невозможностью создания универсального люминофора, обеспечивающего высокое качество изображения для всех видов рентгеновских исследований. Требования к люминофорам разнообразны и все время расширяются, поэтому растет их

ассортимент, необходимый для различных целей и методов диагностики. Улучшение свойств рентгенолюминофоров и поиск новых материалов являются актуальной задачей в связи с возрастающей потребностью в преобразователях рентгеновского излучения в видимое.

Яркость люминофорного слоя зависит от гранулометрического состава. Она увеличивается с ростом среднего размера частиц [2, 88]. Для достижения определенной окраски мелкого пигмента требуется меньше, а яркость такого люминофора выше. При выборе способа получения люминофора учитывают его способность к нанесению, т.е. к образованию агрегативно-устойчивых суспензий и равномерных покрытий. При этом предпочтение отдается прокаленным люминофорам. Люминофоры должны обладать термической, химической стойкостью и не быть токсичными

Сочетание в соединении двух люминогенных групп F и PO₄, каждая из которых в отдельности играет роль в люминофорах, представляет существенный интерес, так как должно улучшать рентгенолюминесцентные свойства материалов на их основе [36, 86]. При синтезе фторометаллатов и фторофосфатометаллатов были использованы доступные реагенты – фториды щелочных элементов, фосфорная кислота, в то время как общее количество реактивов в производстве люминофоров составляет около 100 наименований, причем часть из них остродефицитна.

Для фторидов NaF и CaF₂ характерна люминесценция в УФ-области за счет F* при $\lambda=290$ нм [60]. Координация MF к ZrF₄ приводит к смещению максимума в спектре РЛ в сторону более длинных волн (290-380 нм), причем замена легких катионов на тяжелые оказывает такое же влияние (рис. П24). Это коррелирует с ростом межатомных расстояний M – F 2.49, 2.90, 3.04, 3.18 Å в подрешетке одновалентного катиона по ряду Na, K, Rb, Cs соответственно, т.е. чем слабее эта связь, тем вероятнее образование центров возбужденных атомов F* [18]. Интенсивность РЛ безводных гексафтороцирконатов (K₂ZrF₆, Rb₂ZrF₆, Cs₂ZrF₆) в УФ-диапазоне сопоставима с таким стандартным люминофором, как BaSO₄:Pb [41]. Имеются различия в свечении полиморфных модификаций [18, 36]. При нагревании безводных гексафтороцирконатов до 450°C разложения не наблюдается, но в случае полиморфных превращений имеет место снижение интенсивности РЛ. Если

превращения обратимы, интенсивность РЛ восстанавливается при выдержке. Для соединений с полиэдрами ZrF_8 и HfF_8 (к.ч. 8) зафиксирована полоса РЛ при 310-320 нм, с полиэдром ZrF_7 (к.ч. 7) свечение либо не проявляется, либо оно низкое при 390 нм, с полиэдром ZrF_6 (к.ч. 6) свечение наблюдается при 350 нм (табл. 20).

В целом интенсивность РЛ гидратированных фтористых соединений, не подвергнутых термической обработке, значительно ниже, чем безводных. Для соединений $M_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$, $MZrF_5 \cdot H_2O$, содержащих координированную цирконием воду и фтор, входящий в систему водородных связей [58], без разрушения этих связей нельзя получить соединения, сопоставимые по интенсивности РЛ с безводными. Дегидратация при термообработке приводит к разрушению этих связей и, соответственно, к увеличению концентрации возбужденных состояний F^* . Кислород при этом переходит в возбужденные состояния O^* , располагаясь на дислокациях и межфазных границах, или же заполняет вакансии по $F(V_F + O_F)$, где V_F – вакансия по фтору, O_F – кислород на месте фтора. Это соответствует усилению РЛ [12, 13]. В определенных условиях термообработка может приводить к образованию люминесцирующих фаз. Так, например, $Rb_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ до нагревания практически не люминесцирует, но его разложение проходит через стадии образования интенсивно люминесцирующих фаз Rb_2ZrF_6 и $Rb_2Zr_3OF_{12}$.

Образование соединений подобного типа имеет место для γ - $KZrF_5$ и $RbZrF_5 \cdot H_2O$. Это вызывает повышение интенсивности свечения. В результате нагревания иногда наблюдается незначительное изменение диапазона свечения, что, вероятно, связано с появлением дополнительных возбужденных состояний. С течением времени интенсивность РЛ $Rb_2Zr_3OF_{12}$ может значительно уменьшаться. По-видимому, это вызвано постепенным упорядочиванием структуры соединения и «залечиванием» дефектов. Пирогидролиз с образованием оксофтороцирконатов при нагревании фтористых соединений также может способствовать усилению РЛ за счет увеличения концентраций ее центров.

Фтористые соединения гафния и циркония аналогичного состава излучают по интенсивности практически одинаково, причем полоса излучения для гафния смещена в сторону более коротких волн.

Таблица 20. Структурные и рентгенолюминесцентные характеристики фтороцирконатов [17, 31, 36]

Исходное соединение			T, °C	Размер частиц, мкм		Максимальное излучение	
формула	полиэдр(ы)	к.ч. циркония		предельный	средний	диапазон λ, нм	интенсивность, отн. ед.
1	2	3	4	5	6	7	8
K ₃ ZrF ₇ [142]	ZrF ₇	7	20	-	-	Нет свечения	
Na ₅ Zr ₂ F ₁₃ [135]	ZrF ₇	7	20	-	-	-	0.01
β-Na ₂ ZrF ₆ [131]	ZrF ₇	7	20	-	-	390	0.02
K ₂ ZrF ₆ [128, 145]	ZrF ₈	8	20	20-3000	200	285-300	0.55
			280			285-300	0.20
γ-KZrF ₅	Нет данных		20	2-8	5	300-330	0.27
			280*			300-330	0.40
			280*			340	0.43
KZrF ₅ ·H ₂ O [159]	ZrF ₇ (H ₂ O)	8	280*			300-320	0,45
Rb ₂ ZrF ₆ [129]	ZrF ₆	6	20	8-40		300-320	0.20
			510			300-320	0.65
			280*			305-320	1.10
Rb ₂ Zr ₃ OF ₁₂ [58, 155]	ZrF ₇ O	8	20		20	315-340	0.20
			480			320-350	0.02
			280*			310-330	0.23
Rb ₅ Zr ₄ F ₂₁ ·3H ₂ O [112]	ZrF ₇ , ZrF ₆ O, ZrF ₇ (H ₂ O)	7.8	20	6-260	11	310-330	0.27
			380			310-330	0.52
			280*				
			430				

Таблица 20 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8
RbZrF ₅ ·H ₂ O [67, 112]	ZrF ₇ (H ₂ O)	8	20			315-335	0.22
			280*			315-335	0.18
			430			320-340	0.55
Cs ₂ ZrF ₆ [129]	ZrF ₆	6	20			310-330	0.71
			280*			310-340	0.38
Cs ₅ Zr ₄ F ₂₁ ·3H ₂ O [71, 112]	ZrF ₇ , ZrF ₆ O, ZrF ₇ (H ₂ O)	7, 8	20			280-480	0.03
			280*			320-340	0.28
			390			320-350	0.30
ZnZr ₂ F ₁₀ ·7H ₂ O	-	-	300			420	0.21
CaF ₂ (эталон)	-		20			285	0.18

Примечание. Здесь и далее неизотермическое нагревание со скоростью 8-10 °С/мин.

*Изотермическое нагревание. Скорость нагрева 70 °С/мин.

Как показано выше, легирование соединений добавками таких элементов, которые могли бы изоморфно войти в структуру этих соединений на место катиона и создать дополнительный активаторный центр люминесценции, приводит к увеличению интенсивности свечения. В качестве легирующих (или допирующих) добавок во фторо- и фторофосфатометаллаты вводили ионы Ce(III) и Ag(I), а также Pb(II), известные своими люминоформными свойствами в УФ-диапазоне [15, 16]. Наиболее результативным оказалось легирование соединения K_2ZrF_6 (табл. 21). Это объясняется более благоприятным вхождением Ce(III) и Ag(I) на место K, нежели на место Rb и Cs. При вхождении ионов Ag в структуру K_2ZrF_6 на место калия образуется дополнительный активаторный центр излучения Ag^+ , что приводит к наложению спектров излучения Ag^+ и F^* и появлению довольно широкой и интенсивной полосы излучения с максимумом 291-292 нм, незначительно смещенной в коротковолновую область по сравнению с чистым K_2ZrF_6 , для которого наблюдается максимум при 320 нм.

Таблица 21. Рентгенолюминесценция легированных фтороцирконатов [31]

Добавка, ppm	Ag(I)		Pb(II)		Ce(III)	
	Максимальное излучение λ , нм	I , отн. ед.	Максимальное излучение λ , нм	I , отн. ед.	Максимальное излучение λ , нм	I , отн. ед.
			K_2ZrF_6			
0.00	285-298	1.11	285-298	1.11	285-298	1.11
0.2	291-292	1.35	-	-	-	-
0.5-0.6	291-292	1.56	290-305	2.00	-	-
1.0-3.7	-	-	290-305	1.88	276-281, 308-325	0.60 1.62
10-13	-	-	290-305	2.00	-	-
78	-	-	-	-	312 325	0.70 0.80
			Rb_2ZrF_6			
0.00	-	-	-	-	300-320	0.33
2.1	-	-	-	-	310 327	0.18 0.20
79	-	-	-	-	330-350	0.20
79 (375)	-	-	-	-	330-370	0.07

Большое разнообразие спектрального состава излучения наблюдается в K_2ZrF_6 при рентгеновском возбуждении после легирования соединения добавками с различным содержанием Ce(III) (рис. П25). Сложность спектра обусловлена наличием нескольких полос излучения. За люминесценцию в данном случае ответственны как собственные дефекты анионной составляющей с максимальным излучением на 276-281 нм, так и примесные ионы Ce^{3+} с характерной для этого центра двойной полосой излучения в спектральном диапазоне длин волн 308-325 нм. При этом РЛ собственных дефектов закономерно падает с увеличением концентрации Ce(III). Полоса РЛ, за которую они ответственны у легированных образцов, значительно уже, чем у чистых образцов K_2ZrF_6 , что может быть связано с участием в УФ-люминесценции K_2ZrF_6 нескольких типов собственных дефектов и с дальнейшим перепоглощением их излучения после введения Ce^{3+} . С перепоглощением связано и изменение отношения интенсивностей в дуплетных полосах церия в пользу длинноволновой компоненты. С ростом концентрации Ce^{3+} растет величина отношения интенсивностей I_{320}/I_{305} . Измерение спектров иона Ce^{3+} показало, что максимальной интенсивностью люминесценции обладают образцы с концентрацией иона Ce^{3+} 1-10 ppm. Дальнейшее увеличение концентрации активатора ведет к общему спаду интенсивности люминесценции. По-видимому, при концентрации Ce^{3+} в данном соединении более 10 ppm при рентгеновском возбуждении начинает активно действовать концентрационное тушение излучения цериевых полос. Введение самых незначительных концентраций легирующих добавок (1-10 ppm и меньше) приводит к образованию дополнительного активаторного центра, что при таких малых концентрациях не препятствует проявлению собственной УФ-люминесценции, увеличивая общий спектральный диапазон высвечивания и суммарную интенсивность РЛ.

Все вышеизложенное дает основание полагать, что фтороцирконат K_2ZrF_6 , легированный добавками Ce(III) и Ag(I) в количествах, не приводящих к концентрационному тушению и гашению собственной люминесценции, может быть использован для преобразования рентгеновского изображения в ультрафиолетовое (табл. 21). После легирования интенсивность излучения может быть повышена в 2-4 раза.

Для фтористых кислородсодержащих соединений наблюдается РЛ в широком спектральном диапазоне – 290-600 нм. Наличие кислорода в решетке совместно со фтором расширяет спектральный диапазон излучения, но в целом интенсивность РЛ гидатированных фтористых соединений (не подвергнутых термической обработке) значительно ниже, чем безводных фторометаллатов.

Уменьшение доли фторидной составляющей и замещение фтора на PO_4 -группу вызывает смещение полосы излучения в сторону длинных волн [14]. Спектры люминесценции кислых и средних фторофосфатометаллатов в области 200-500 нм имеют широкую элементарную полосу излучения с максимумом в диапазоне 300-340 нм, обусловленную свечением F- и PO_4 -групп (табл. 22; рис. П26)*. Их спектры содержат по одному максимуму, так как это комплексные соединения, кроме спектра тройной соли $\text{ZrF}_4 \cdot \text{Rb}(\text{PO}_4)_{0.33} \cdot \text{RbNO}_3$, с двумя максимумами: один при меньшей длине волны (270-286 нм) относится к излучению фторидной составляющей, другой – при большей длине волны (337-350 нм), вероятно, – к кислороду фосфатной и нитратной групп. Тройная соль, кристаллы которой высокосимметричны, имеет низкую интенсивность излучения [34]. Аморфные ФФМе дают также спектры с 2-3 максимумами, по интенсивности значительно уступающие указанным выше. Наибольшей интенсивностью излучения обладают соединения $\text{Rb}_3\text{H}_3\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$ и $\text{CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Другие соединения, содержащие воду, светятся слабее. При комнатной температуре интенсивность излучения низкая за счет присутствия воды, по мере убывания которой она возрастает. Нагревание на воздухе для всех упомянутых соединений значительно увеличивает интенсивность, которая сопоставима с излучением некоторых люминофоров, например BaSO_4 (табл. 22; рис. П27).

Изменение интенсивности и полуширины полос излучения ФФМе, смещение их в широком диапазоне длин волн связаны с различной долей участия двух или более типов собственных дефектов кристаллической структуры, отвечающих за люминесценцию соединений, образовавшихся в процессе их кристаллизации при прокаливании. К ним относятся возбужденный

*Максимумы излучения для $\alpha\text{-ZrF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}(\text{Sr,B})[\text{PO}_4]$ (минерал ольгит) отмечены при длине волны 280 и 380 нм соответственно [36, 60].

F*, дырочные центры PO₄, HPO₄ и H₃PO₄, образованные за счет разрыва связей [116]. Так например, кривая 1 на рис. П27 отражает преобладающее участие в люминесценции анионной группы PO₄, а кривая 2 – преобладающее излучение F* [40].

Таблица 22. Рентгенолюминесценция фторофосфатометаллатов [31, 40]

Исходное соединение	Предельный размер частиц, мкм	Максимальное излучение λ, нм	I, отн. ед.
RbZrF ₂ PO ₄ ·0.5H ₂ O	0.2-0.4	310-320	0.17
RbZr ₃ F ₄ (PO ₄) ₃ ·1.5H ₂ O	0.4-1.6	-	-
RbZr ₃ F ₄ (PO ₄) ₃ ·1.5H ₂ O (400* ¹)	-	330	0.27
Rb ₃ H ₃ Zr ₃ F ₃ (PO ₄) ₅	0.5-2.2	318-320	0.45
Rb ₃ H ₃ Zr ₃ F ₃ (PO ₄) ₅ (400)	-	330-340	0.30
Rb ₃ H ₃ Zr ₃ F ₃ (PO ₄) ₅ ·Ce	-	325, 350	0.20, 0.20
Rb ₂ Zr ₃ OF ₆ (PO ₄) ₂ ·2H ₂ O	-	310-320	0.17
CsH ₂ Zr ₂ F ₂ (PO ₄) ₃ ·2H ₂ O	1-13	300-325, 345	0.03, 0.02
CsH ₂ Zr ₂ F ₂ (PO ₄) ₃ ·2H ₂ O (450)	-	303-309	0.22
CsZr ₂ (PO ₄) ₃ * ³ (970)	-	315-336, 290	0.43, 0.68
CsZrF ₂ PO ₄ ·0.5H ₂ O	-	320	0.37
(форма 1): Pb			
CsZrF ₂ PO ₄ ·0.5H ₂ O	-	305-307	0.40
(форма 1) (250* ²)			
CsZrF ₂ PO ₄ ·0.5H ₂ O	-	305-307	0.53
(форма 1) (400* ²)			
CsZrF ₂ PO ₄ ·0.5H ₂ O (форма 2)	0.3-5	310	0.27
CsZrF ₂ PO ₄ ·H ₂ O (форма 1)	2-46	290, 310-315, 330	0.25, 0.25
CsZr ₂ F ₆ PO ₄ ·4H ₂ O	~0.3	330-340	0.02
CsZr ₂ F ₆ PO ₄ ·4H ₂ O (400* ²)			0.08
CsZr ₂ F ₆ PO ₄ ·4H ₂ O (510* ²)	-	335-340	0.35
Cs ₂ Zr ₃ OF ₆ (PO ₄) ₂ (630* ²)	-	315-325	0.44
Для сравнения			
Cs ₂ ZrF ₆		305-325	0.59
CaF ₂	-	285	0.18

Примечание.

*¹Температура нагревания.

*²Изотермическое нагревание.

*³Получен прокаливанием CsH₂Zr₂F₂(PO₄)₃·2H₂O.

В процессе нагревания методами ТГА и РФА обнаружены кристаллические промежуточные соединения $\text{CsZr}_2\text{O}_{0.5}\text{F}_3\text{PO}_4$, $\text{CsHZr}_2\text{F}(\text{PO}_4)_3$, $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{OF}_6(\text{PO}_4)_2$, которые обладают РЛ, по интенсивности сопоставимой с люминофорами BaSO_4 и CaF_2 [40].

В рентгенолюминисценции ФФМе участвуют собственные структурные дефекты, обусловленные существованием кислородных (O^*) и галоидных (F^*) возбужденных состояний. При термообработке происходит, как минимум, два вида движения в решетке – реориентация различных фторсодержащих группировок и диффузия ионов фтора, приводящие к разупорядочиванию анионной и катионной подрешеток, что способствует образованию дефектов в кристаллической структуре и увеличению числа подвижных ионов фтора, способных к возбуждению [80]. Этим объясняется усиление люминесценции после нагревания образца. В случае образцов, содержащих изначально воду, рост квантового выхода РЛ будет значительней для материалов, имеющих больше разрушенных F-H-связей с образованием возбужденных состояний F^* , O^* и вакансий F, замещаемых $\text{O}^*(\text{V}_\text{F}+\text{O}_\text{V})$ [36].

Интенсивность излучения ФФМе, вероятно, может быть дополнительно повышена за счет укрупнения частиц и легирования (допирования), преобразования одних дефектов кристаллической решетки в другие, являющиеся центрами РЛ. Однако легирование ФФЦ Ag^+ или Pb^{2+} к увеличению свечения не привело.

Замещение фтора на PO_4^{3-} -ион во фторометаллатах цезия вызывает смещение излучения в длинноволновую область, причем замена фтора на SO_4^{2-} -ионы приводит к большему смещению, чем замена на PO_4^{3-} -ион. Значительным излучением, сопоставимым с излучением некоторых люминофоров, обладают следующие ФФЦ с рубидием и цезием: $\text{Rb}_3\text{H}_3\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$, $\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (400-500), $\text{CsH}_2\text{Zr}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{OF}_6(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (табл. 23). Ряд ФФМе имеет желательный (5-10 мкм) или близкий к нему размер частиц. Меньшие частицы теряют интенсивность эмиссии через внутреннее рассеивание, а большие частицы затрудняют создание гладких тонких экранов [127]. Мелкая дисперсность ФФМе позволяет создавать равномерное покрытие поверхности экранов.

Для достижения определенной окраски мелкого пигмента требуется меньше, а яркость такого люминофора выше.

Смещение излучения РЛ в длинноволновую область для ряда ФФЦ по сравнению с излучением фторидов может стать положительным моментом в случае создания люминофоров на их основе. Преимуществом ФФМе в сравнении с фторидами и фторосульфатами являются их большая термостойкость и устойчивость к растворению.

Как и ожидалось, ФФЦМ (М – Rb, Cs) обладают РЛ, которую можно отнести к широкополосной собственной люминесценции в УФ-диапазоне (табл.22).

Фтористые соединения циркония и гафния K_2MeF_6 излучают по интенсивности практически одинаково, причем полоса излучения для гафния смещена в сторону более коротких волн. Спектры РЛ кислых и средних фторофосфатогафнатов $CsH_2Hf_2F_2(PO_4)_3 \cdot 2H_2O$ и $CsHf_2PO_4 \cdot 0.5H_2O$ в области 200-500 нм имеют широкую неэлементарную полосу излучения с максимумом в диапазоне 270-310 нм, обусловленную свечением F- и PO_4 -групп (рис. П28). Аморфные ФФЦ дают спектры с 2-3 максимумами, по интенсивности значительно уступающие ранее указанным. Фосфатогафнат $CsHf_2(PO_4)_3$, образующийся из кислых фторофосфатометаллатов $CsH_2Hf_2F_2(PO_4)_3 \cdot 2H_2O$ и $CsHf_2F(PO_4)_3$ при нагревании, имеет сопоставимую или более высокую интенсивность, чем известный люминофор CaF_2 . Интенсивность излучения ФФМе для гафния почти на порядок ниже, чем аналогичных соединений циркония при тех же условиях (табл.23). Из таблицы видно, что нагрев, в результате которого образуются фосфатогафнат и циркониевый аналог, интенсивнее воздействует на образование собственных дефектов, выступающих в роли центров свечения, именно в $CsH_2Hf_2F_2(PO_4)_3 \cdot 2H_2O$. В результате имеем самую высокую интенсивность у $CsHf_2(PO_4)_3$, образовавшегося при температуре $970^\circ C$. Показано, что в однотипных соединениях интенсивность РЛ повышается при допировании Pb(II), при увеличении кристалличности, при замене Hf на Zr, Rb на Cs и значительно усиливается после нагревания $CsH_2Me_2F_2(PO_4)_3 \cdot 2H_2O$ (от 400 до $1000^\circ C$), когда образуется фосфатометаллат.

По диапазону максимального излучения и его интенсивности ФФМе, ФФМеМ разделены на три группы [31]. Первая группа может быть отнесена к потенциальным

люминофорам (табл. 20-22), интенсивность свечения в ней выше, чем стандартного люминофора CaF_2 (0.18 нт).

Ко второй группе отнесены соединения с интенсивностью РЛ, равной 0.10-0.20 нт, приближающейся к уровню свечения стандартного люминофора CaF_2 . К ним принадлежат: фторид и фторометаллаты ($\beta\text{-ZrF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (280)*, $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{F}_{14} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (580), $\beta\text{-CsZrOF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (600), $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (300); фосфато- и фторофосфатометаллаты ($\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (480), $\text{K}_3\text{H}_3\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$, $\text{RbZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsHf}_2\text{F}_2(\text{HPO}_4)_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (250-520), $\text{Cs}_2\text{Hf}_3\text{O}_{1.5}\text{F}_5(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (900), $\text{Cs}_5\text{H}_4\text{Hf}_3\text{F}_7(\text{PO}_4)_{3.66}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (900, 980)). Такие соединения после их специальной обработки, вероятно, могут быть отнесены к люминофорам. Интенсивность излучения ФФЦ может быть дополнительно повышена за счет укрупнения частиц и легирования, а также путем удаления воды нагреванием.

Таблица 23. Сопоставление РЛ соединений гафния и циркония

Исходное соединение	Hf			Zr	
	Размер частиц, мкм	Максимальное излучение λ , нм	I , отн. ед.	Максимальное излучение λ , нм	I , отн. ед.
K_2MeF_6	-	270-280	1.11	290-300	1.11
Cs_2MeF_6	-	300-340	0.1	310-330	0.71
Rb_2MeF_6	-	290-320	0.1	300-320	0.33
$\text{Rb}_3\text{H}_3\text{Me}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$	0.1-0.8	350	0.02	350	0.30
$\text{CsMeF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	-	280	0.03	310	0.28
$\text{CsH}_2\text{Me}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.4-1.6	-	-	315-340	0.03
$\text{CsH}_2\text{Me}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (810)	-	295	0.17	-	-
$\text{CsMe}_2(\text{PO}_4)_3$	-	290	0.67	315-336	0.43-0.68

В третью группу входят соединения, которые в оптическом диапазоне длин волн люминесцируют очень слабо (их излучение <0.1 отн. ед.). К ним относятся соединения, содержащие в своем составе титан (фторосульфатотитанаты), аммоний ($(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$, $\alpha\text{-NH}_4\text{ZrF}_5$) или натрий ($\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$, $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ (20-310), $\beta\text{-Na}_2\text{ZrF}_6$ (20-280)). Сюда также входят значительно гидратированные соединения и некоторые другие, в том числе и

*Здесь и далее указаны исходные соединения, в скобках – температура нагревания ($^{\circ}\text{C}$).

безводные: фторид циркония $\alpha\text{-ZrF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (20-280); фторометаллаты K_3ZrF_7 (20-280), $\delta\text{-KZrF}_5$ (300), $\text{KZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (20-280), $\text{K}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$, Rb_3ZrF_7 , $\text{Rb}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (20-220), $\text{RbZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (120), $\text{Rb}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$ (<280), Cs_2HfF_6 , $\text{Cs}_2\text{MeF}_6 \cdot \text{Ce}$, $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{F}_{14} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (20-300), $\text{Cs}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (20-260), α , $\beta\text{-CsZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (20-280*) [19]; фосфатоцирконат $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$; фторидфосфат $\text{HfF}_2(\text{PO}_4)_{0.66} \cdot n\text{H}_2\text{O}$; фторофосфатометаллаты $\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (<500), $\beta\text{-CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ усл*, $\alpha\text{-CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (200), $\text{RbZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (20-970), $\text{MnHf}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (M – Rb, Cs), $\text{Cs}_5\text{H}_4\text{Hf}_3\text{F}_7(\text{PO}_4)_{3.66}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (900-980), $\text{M}_3\text{H}_3\text{Hf}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$ (M – K, Rb), $\text{CsH}_2\text{Me}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Me – Zr, Hf), $\text{CsHZrF}_3\text{PO}_4$; соли основного характера $\text{K}_2\text{Zr}_3\text{O}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_2\text{Hf}_3\text{O}_{1.5}\text{F}_5(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (980), $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{O}_2\text{F}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (200), $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{OF}_6(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}_3\text{O}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, из которых два последних соединения рентгеноаморфны [39, 40]. Тройные соли $\text{MeF}_4 \cdot \text{Rb}(\text{PO}_4)_{0.33} \cdot \text{RbNO}_3$, кристаллы которых высокосимметричны [34], имеют также низкую интенсивность излучения.

В качестве люминофоров – преобразователей рентгеновского излучения в видимое могут быть рекомендованы допированный K_2ZrF_6 , ФФМе $\text{Rb}_3\text{H}_3\text{Me}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$, $\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (400), $\text{CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Pb}$ (400), $\text{CsH}_2\text{Me}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1000). Исследование показало, что некоторые из соединений обладают интенсивной рентгенолюминесценцией, в 2-3 раза превышающей по интенсивности стандартный люминофор CaF_2 , при этом следует отметить два важных результата: с одной стороны, синтезированным материалам присуща относительно интенсивная РЛ в широком диапазоне длин волн, а с другой – установлены возможности повышения эффективности РЛ, оптимизации ее спектра и временных характеристик.

* Условный состав.

ГЛАВА 5

СОПОСТАВЛЕНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ВО ФТОРОФOSФАТНЫХ СИСТЕМАХ С ЭЛЕМЕНТАМИ ПОДГРУППЫ ТИТАНА

5.1. СИСТЕМАТИКА ПО ТИПАМ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В основу классификации кристаллических структур комплексных фторидов циркония и гафния положено отношение числа атомов фтора к числу атомов циркония(гафния) во фторидном комплексном анионе соединения [70]. Классификацию фосфатов проводят по м.о. $\text{PO}_4^{3-}/\text{Me}$. Среди фосфатов четырехвалентных элементов известны соединения с м.о. $\text{PO}_4^{3-}/\text{Me}$, равными 0.66-2.0, а также 2.66, 3.0 и 4.0. Однако нет прямых доказательств, что соединения с значениями более 2 являются ортофосфатами [110]. Кристаллические кислые и средние соли ФФМе синтезированы с м.о. $\text{PO}_4^{3-}/\text{Me}$, равными 1.66, 1.50, 1.33, 1.0, 0.50. Для аморфных соединений с рубидием и цезием м.о. $\text{PO}_4^{3-}/\text{Me}$ равно 0.66, для натриевых и калиевых – 0.5, 0.66 и 1.0. Для сопоставления фторо-, фосфато- и фторофосфатометаллатов наиболее удобной является классификация по м.о. M^1/Me . Так, для фторометаллатов известны соединения с м.о. M^1/Me , равными 4.0, 3.0, 2.5, 2.0, 1.66, 1.5, 1.25, 1.17, 1.0, 0.66, для фосфатометаллатов – 2.0, 1.0, 0.5, для ФФМе – 2.0, 1.5, 1.0, 0.66, 0.5, 0.33 [35].

Из растворов выделены простые и двойные ортофосфаты элементов подгруппы титана (табл. 24), среди которых не получены двойные оксо(гидроксо)соединения, а для гафния было известно только одно. Большинство фосфатных соединений кристаллизуется в безводном состоянии при высокой температуре [110]. Фосфатные соединения с м.о. $\text{PO}_4^{3-}/\text{Me}=0.66-2.0$ обладают свойствами ионообменника, так как могут быть переведены из H^+ -формы в M^+ -форму и обратно. Таким же свойством, по-видимому, должны обладать перечисленные ниже фторофосфатные соединения.

Таблица 24. Ортофосфаты элементов подгруппы титана
[45, 110, 133]

Ti	Zr	Hf
Ti(OH)PO ₄ ·2.5H ₂ O Ti(OH)PO ₄ ·H ₂ O Ti ₃ (OH) ₆ (PO ₄) ₂ ·3H ₂ O	(ZrO)(HPO ₄)·nH ₂ O Zr(OH) _{0.4} (PO ₄) _{1.2} ·1.6H ₂ O Zr ₃ O ₄ (PO ₄) _{1.33} ·6H ₂ O HZr ₂ (PO ₄) ₃ ·nH ₂ O Zr ₃ (PO ₄) ₄ ·5H ₂ O Zr(HPO ₄) ₂ Zr(HPO ₄) ₂ ·H ₂ O Zr(HPO ₄) ₂ ·2H ₂ O Zr(HPO ₄) ₂ ·2.6H ₂ O Zr(HPO ₄) ₂ ·4H ₂ O M ₂ Zr(PO ₄) ₂ ·H ₂ O (M – Na, K) Na ₂ Zr(PO ₄) ₂ ·3.1H ₂ O K ₂ Zr(PO ₄) ₂ ·2.7H ₂ O	Hf(HPO ₄) ₂ ·H ₂ O
Ti(HPO ₄) ₂ ·H ₂ O Ti ₂ H(PO ₄) ₃ ·5H ₂ O		
(NH ₄) ₂ Ti(PO ₄) ₂ ·4H ₂ O CaTi(PO ₄) ₂ ·H ₂ O MTiH(PO ₄) ₂ ·1.5H ₂ O (M – Li, Na, K)	NaZr(HPO ₄)PO ₄ ·5H ₂ O	

С м.о. PO₄³⁻/Me≥2 фторофосфаты не получены, но к этому виду могут быть отнесены M₃H₃Me₃F₃(PO₄)₅ (M – K, Rb) и CsHZrF₃PO₄, в которых часть PO₄-групп замещена фтором. Фторофосфатометаллаты можно рассматривать как производные фосфатов, так и фтористых соединений. При наличии, помимо фосфат-иона, атомов фтора и кислорода при систематизации использовали также расположение соединений как по типам фосфато-, оксо(гидроксо)фосфато-, фосфатонитратометаллатов, так и по типам фторида и фторометаллатов (табл. 25, 26). При этом в обозначении типа воду не учитывали. Известны фосфатометаллаты Me₃(PO₄)₄, MMe₂(PO₄)₃, Me₂Me(PO₄)₂ (M₃Me_{1.5}(PO₄)₃), MMe(HPO₄)(PO₄) [110, 118] и фтористые соединения MeF₄, MMe₃F₁₃, MMe₂F₉, M₂Me₃F₁₄, M₃Me₄F₁₉, MMeF₅, M₅Me₃F₁₇ [53, 59, 174]. Эти соединения приняты как типовые. Для каждого такого соединения полагали возможность замещения PO₄-групп на F и NO₃-группы для фосфатов или фтора на PO₄-группы для фторидов и фторометаллатов, а для соединений основного характера еще на кислород или гидроксил. Помимо замещения одних групп на другие имеют место продукты присоединения, чаще всего молекул воды. Однако,

кроме упомянутых типов фосфатов, получены ФФМеМ иных типов (отмечены в таблицах полужирным). В основном это соединения с м.о. $M/Me \leq 1$, несмотря на то, что м.о. M/Me в растворах, как правило, превышало единицу. В то же время средних солей с м.о. $M/Me \geq 2$ и основных соединений с м.о. $M/Me = 0.5$ не выделено. Иногда можно прогнозировать образование соединений с другими катионами, отличающихся от полученных, например, синтезированы ФФМеМ $MZr_2F_6PO_4 \cdot 4H_2O$ ($M - Na, Cs$). Вероятно существование таких соединений с калием и рубидием.

Фторофосфатонитратометаллаты составляют особую группу соединений (табл. 27; табл. П2). Среди них имеют место кислые и средние соли, но большая часть соединений основного характера. Подобные металлаты возможны и для титана при низком содержании фосфорной кислоты в исходном растворе ($PO_4/Ti < 1$).

Сопоставление фазообразования в системах $MeO(A)_2-H_3PO_4-MF(HF)-H_2O$ ($Me - Ti, Zr, Hf; A - NO_3, Cl; M - Na, K, Rb, Cs$) позволило наметить пути дальнейшего синтеза с целью выделения новых соединений и их прогнозирования.

В условиях, представленных в табл. П1, выделены ФФТМ основного характера. Для ФФТК это соединения с м.о. $M/Ti = 0.75$ и 1.0 , $PO_4/Ti = 0.5, 0.75$ и $F/Ti = 0.75, 1.0$ и 1.75 ; для ФФТЦ – $M/Ti = 0.33$ и 0.66 , $PO_4/Ti = 0.33$ и $F/Ti = 1.33, 2.33$. Калий, имеющий меньший ионный радиус, чем цезий, а также фосфат-ион при равных условиях получения входят в состав соединений ФФТМ в большем количестве. При этом содержание фтор-иона в цезиевых соединениях увеличивается. Начиная с добавок в исходный раствор фторида до м.о. F/Ti , равных трем и выше, отмечено соосаждение с ФФТМ фторотитанатов. Кроме того, установлено существование фаз* x . Судя по ИК-спектрам осадков, фазы x являются фосфатами или фторофосфатами.

*Неидентифицированные фазы x или y имеют состав, свойственный только рассматриваемой системе.

Таблица 25. Типовые фосфаты, фторометаллаты и их производные. Средние и кислые фторофосфатометаллаты

Соединение	Фосфатные производные		Фтористые производные		Продукты присоединения
	продукты замещения*		продукты замещения*		
	замещаемый ион	замещающий ион	замещаемый ион	замещающий ион	
1	2	3	4	5	6
$\text{MeF}_4 \cdot \text{Rb}(\text{PO}_4)_{0,33} \cdot \text{RbNO}_3$	Тип $\text{Me}_3(\text{PO}_4)_4$ 1.33 PO_4^{3-} 4 F		Тип MeF_4 - -		$\text{MeF}_4 + \text{Rb}(\text{PO}_4)_{0,33} + \text{RbNO}_3$
$\text{RbZr}_3\text{F}_4(\text{PO}_4)_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	Тип $\text{MMe}_3(\text{PO}_4)_{4,33}$ 1.33 PO_4^{3-} 4 F		Тип $\text{MMe}_3\text{F}_{13}$ 9F ⁻ 3 PO_4^{3-}		$\text{RbZr}_3\text{F}_4(\text{PO}_4)_3 + 1.5\text{H}_2\text{O}$
$\text{MMe}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (M – Na, Cs)	Тип $\text{MMe}_2(\text{PO}_4)_3$ 2 PO_4^{3-} 6 F		Тип MMe_2F_9 3F ⁻ PO_4^{3-}		$\text{NaZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$
$\text{KMe}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Me – Zr, Hf)	PO_4^{3-} 3F ⁻		6F ⁻ 2 PO_4^{3-}		$\text{KMe}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{CsH}_2\text{Me}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Me – Zr, Hf)	- -		7F ⁻ 2(HPO_4) ²⁻ , PO_4^{3-}		$\text{CsMe}_2(\text{PO}_4)_3 + 2\text{HF} + 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_{3,69} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Cs}_{0,70}\text{ZrF}(\text{PO}_4)_{1,23} \cdot \text{H}_2\text{O}$) усл	Тип $\text{M}_2\text{Me}_3(\text{PO}_4)_{4,66}$ PO_4^{3-} 3F ⁻		Тип $\text{M}_2\text{Me}_3\text{F}_{14}$ 11 F ⁻ 3.69 PO_4^{3-}		$\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_{3,69} + n\text{H}_2\text{O}$
—	—		Тип $\text{M}_3\text{Me}_4\text{F}_{19}$ —		—

Таблица 25 (окончание)

1	2	3	4	5	6	
ММеF ₂ PO ₄ ·nH ₂ O (M – Rb, Cs; Me – Zr, Hf) CsMeF ₃ (HPO ₄) ММеF(HPO ₄)(PO ₄) _{0.66} (M ₃ Me ₃ F ₃ (HPO ₄) ₃ (PO ₄) ₂) (M – K, Rb; Me – Zr, Hf) - Cs ₅ Hf ₃ F ₇ (H ₂ PO ₄) ₂ (PO ₄) _{1.66} (NO ₃) ₃ ·5H ₂ O O (Cs ₅ H ₄ Hf ₃ F ₇ (PO ₄) _{3.66} (NO ₃) ₃ ·5H ₂ O) усл	Тип ММе(PO₄)_{1.66} 0.66 PO ₄ ³⁻ 2F ⁻	Тип ММеF ₅ 3 F PO ₄ ³⁻	Тип ММеF ₅ 3 F PO ₄ ³⁻	Тип ММеF ₅ 3 F PO ₄ ³⁻	ММеF ₂ PO ₄ +nH ₂ O	
	Тип ММе(HPO ₄)(PO ₄) PO ₄ ³⁻ 3 F ⁻ 0.33PO ₄ ³⁻ F ⁻	Тип МНМеF ₆ 3 F PO ₄ ³⁻ 4F HPO ₄ ²⁻ , 0.66PO ₄ ³⁻	Тип МНМеF ₆ 3 F PO ₄ ³⁻ 4F HPO ₄ ²⁻ , 0.66PO ₄ ³⁻	Тип МНМеF ₆ 3 F PO ₄ ³⁻ 4F HPO ₄ ²⁻ , 0.66PO ₄ ³⁻	Тип МНМеF ₆ 3 F PO ₄ ³⁻ 4F HPO ₄ ²⁻ , 0.66PO ₄ ³⁻	CsZrF ₂ PO ₄ +HF -
	Тип M ₂ Me(PO ₄) ₂ или M ₃ Me _{1.5} (PO ₄) ₃ - -	Тип M ₂ MeF ₆ - -	Тип M ₂ MeF ₆ - -	Тип M ₂ MeF ₆ - -	Тип M ₂ MeF ₆ - -	-
	Тип M₅Me₃(H₂PO₄)₂(PO₄)₅ 3.33PO ₄ ³⁻ 7F ⁻ , 3NO ₃ ⁻	Тип M ₅ Me ₃ F ₁₇ - -	Тип M ₅ Me ₃ F ₁₇ - -	Тип M ₅ Me ₃ F ₁₇ - -	Тип M ₅ Me ₃ F ₁₇ - -	-
	Тип M₅Me₃(H₂PO₄)₂(PO₄)₅ 3.33PO ₄ ³⁻ 7F ⁻ , 3NO ₃ ⁻	Тип M ₅ Me ₃ F ₁₇ - -	Тип M ₅ Me ₃ F ₁₇ - -	Тип M ₅ Me ₃ F ₁₇ - -	Тип M ₅ Me ₃ F ₁₇ - -	Cs ₅ Hf ₃ F ₇ (H ₂ PO ₄) ₂ (PO ₄) _{1.66} (NO ₃) ₃ +5H ₂ O

Примечание. Не отмеченные ранее типы фосфатных соединений обозначены полужирным шрифтом; усл. – (также в табл. 26) – условный состав.

* Молярные отношения PO₄³⁻/Me, F/Me.

Таблица 26. Типовые фосфаты, фторометаллаты и их производные оксо(гидрокси)фторофосфатометаллаты

Соединение	Фосфатные производные		Фтористые производные		Продукты присоединения
	продукты замещения		продукты замещения		
	замещаемая группа (ион)	замещающие группы (ионы)	замещаемая группа (ион)	замещающие группы (ионы)	
1	2	3	4	5	6
	Тип $Me_3(PO_4)_4$		Тип $MeF_4(Me_3F_{12})$		
$Hf_3O_2F_2(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ усл	$2PO_4^{3-}$	$2O, 2F^-$	$10F^-$	$2O, 2PO_4^{3-}$	$Hf_3O_2F_2(PO_4)_2 + 8H_2O$
$Zr_3OF_3(PO_4)_2NO_3 \cdot (7-8)H_2O$ усл	$2PO_4^{3-}$	$O, 3F^-, NO_3^-$	$9F^-$	$O, 2PO_4^{3-}, NO_3^-$	$Zr_3OF_3(PO_4)_2NO_3 + (7-8)H_2O$
	Тип $MMe_3(PO_4)_{4,33}$		Тип MMe_3F_{13}		
$CsTi_3O_3F_4PO_4 \cdot 3H_2O$	$3.33PO_4^{3-}$	$3O, 4F^-$	$9F^-$	$6O, PO_4^{3-}$	$CsTi_3O_3F_4PO_4 + 3H_2O$
$KZr_3O_{0,5}F_3(HPO_4)_2(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$	$2.33PO_4^{3-}$	$0.5O, 3F^-, NO_3^-$	$10F^-$	$1.5O, 2(HPO_4)^{2-}, 3NO_3^-$	$KZr_3O_{1,5}F_3(HPO_4)_2(NO_3)_3 + 2H_2O$
$RbZr_3OF_3(PO_4)_2(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ усл	$2.33PO_4^{3-}$	$O, 3F^-, NO_3^-$	$10F^-$	$O, PO_4^{3-}, 2NO_3^-$	$RbZr_3OF_3(PO_4)_2(NO_3)_2 + 5H_2O$
$CsZr_3O_{1,25}F_4(PO_4)_2(NO_3)_{0,5} \cdot 4.5H_2O$	$2.33PO_4^{3-}$	$1.25O, 4F^-, 0.5NO_3^-$	$9F^-$	$1.25O, 2PO_4^{3-}, 0.5NO_3^-$	$CsZr_3O_{1,25}F_4(PO_4)_2(NO_3)_{0,5} + 4.5H_2O$

Таблица 26 (окончание)

1	2	3	4	5	6
-	Тип $MMe_2(PO_4)_3$ -	-	-	Тип MMe_2F_9 -	-
	Тип $M_2Me_3(PO_4)_{4,66}$			Тип $M_2Me_3F_{14}$	
$Cs_2Ti_3O_2F_7PO_4 \cdot 6H_2O$	$3.66PO_4^{3-}$	$2O, 7F^-$	$7F^-$	$2O, PO_4^{3-}$	$Cs_2Ti_3O_2F_7PO_4 + 6H_2O$
$Rb_2Zr_3OF_6(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	$2.66PO_4^{3-}$	$O, 6F^-$	$8F^-$	$O, 2PO_4^{3-}$	$Rb_2Zr_3OF_6(PO_4)_2 + 2H_2O$
$Cs_2Zr_3O_2F_4(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$	$2.66PO_4^{3-}$	$2O, 4F^-$	$10F^-$	$2O, 2PO_4^{3-}$	$Cs_2Zr_3O_2F_4(PO_4)_2 + 3H_2O$
$Cs_2Zr_3O_{1.5}F_5(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	$2.66PO_4^{3-}$	$1.5O, 5F^-$	$9F^-$	$1.5O, 2PO_4^{3-}$	$Cs_2Zr_3O_{1.5}F_5(PO_4)_2 + 2H_2O$
$Cs_2Zr_3OF_6(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$	$2.66PO_4^{3-}$	$0.6F^-$	$8F^-$	$O, 2PO_4^{3-}$	$Cs_2Zr_3O_0F_6(PO_4)_2 + 3H_2O$
$Cs_2Hf_3O_{1.5}F_5(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$ усл	$2.66PO_4^{3-}$	$1.5O, 5F^-$	$9F^-$	$1.5O, 2PO_4^{3-}$	$Cs_2Hf_3O_{1.5}F_5(PO_4)_2 + 5H_2O$
$K_2Zr_3O_2F_2(PO_4)_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	$2.66PO_4^{3-}$	$2O, 2F^-, 2NO_3^-$	$12F^-$	$2O, 2PO_4^{3-}, 2NO_3^-$	$K_2Zr_3O_2F_2(PO_4)_2(NO_3)_2 + 3H_2O$
	Тип $M_3Me_4(PO_4)_{6,33}$			Тип $M_3Me_4F_{19}$	
$K_3Ti_4O(OH)F_7(PO_4)_3 \cdot 5H_2O$	$3.33PO_4^{3-}$	$O, OH, 7F^-$	$12F^-$	$1.5O, 3PO_4^{3-}$	$K_3Ti_4O(OH)F_7(PO_4)_3 + 5H_2O$
	Тип $MMe(PO_4)_{1,66}$			Тип $MMeF_5$	
$K_2Ti_2O_{2.5}F_2PO_4 \cdot 2H_2O$	$2.33PO_4^{3-}$	$2.5O, 2F^-$	$4F^-$	$1.25O, 0.5PO_4^{3-}$	$K_2Ti_2O_{2.5}F_2PO_4 + 2H_2O$
$NaZrO_{0.5}FPO_4 \cdot 4H_2O$ усл	$0.66PO_4^{3-}$	$0.5O, F^-$	$4F^-$	$0.5O, PO_4^{3-}$	$NaZrO_{0.5}FPO_4 + 4H_2O$

Таблица 27. Влияние элемента-комплексобразователя на состав образующихся фаз (разрез PO₄/Me=0.5)

Zr			Hf		
исходный раствор, MeO ₂ , мол.%* ¹	добавка F/Me, м.о.	Состав фаз	исходный раствор, MeO ₂ , мол.%	добавка F/Me, м.о.	Состав фаз
С рубидием					
0.75	1	Zr ₃ OF ₃ (PO ₄) ₂ NO ₃ ·nH ₂ O, RbZr ₃ OF ₃ (PO ₄) ₂ (NO ₃) ₂ ·5H ₂ O	0.87	1	Hf ₃ O ₂ F ₂ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O* ²
1.60	1	Zr ₃ OF ₃ (PO ₄) ₂ NO ₃ ·nH ₂ O, RbZr ₃ OF ₃ (PO ₄) ₂ (NO ₃) ₂ ·5H ₂ O	-	-	Нет данных
0.75	2	Rb ₂ Zr ₃ OF ₆ (PO ₄) ₂ ·2H ₂ O, фаза x	0.87	2	Hf ₃ O ₂ F ₂ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O* ² RbHf ₂ PO ₄ ·0.5H ₂ O (форма 1)
0.30	4	Rb ₂ Zr ₃ OF ₆ (PO ₄) ₂ ·2H ₂ O, фаза x	0.45	4	RbHf ₂ PO ₄ ·0.5H ₂ O (форма 1) Hf ₃ O ₂ F ₂ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O* ²
0.75	4	Rb ₂ ZrF ₄ (PO ₄) _{0.33} NO ₃ , фаза x	-	-	Нет данных
1.60	4	Rb ₂ ZrF ₄ (PO ₄) _{0.33} NO ₃ , Rb ₂ Zr ₃ OF ₆ (PO ₄) ₂ ·2H ₂ O	0.84	5	Rb ₂ Hf ₄ (PO ₄) _{0.33} NO ₃ , фаза x Rb ₃ H ₃ Hf ₃ F ₃ (PO ₄) ₅
С цезием					
0.76	1	CsZr ₃ O _{1.25} F ₄ (PO ₄) ₂ (NO ₃) _{0.5} ·4.5H ₂ O, Zr ₃ O ₄ (PO ₄) _{1.33} ·6H ₂ O	-	-	Нет данных
0.31	2	CsZr ₃ O _{1.25} F ₄ (PO ₄) ₂ (NO ₃) _{0.5} ·4.5H ₂ O	-	-	Нет данных
1.60	2	CsNO ₃ , CsZrF ₂ PO ₄ ·H ₂ O* ²	1.72	2	Cs ₂ Hf ₃ O _{1.5} F ₅ (PO ₄) ₂ ·5H ₂ O* ²
0.34	3.1	CsZrF ₂ PO ₄ ·H ₂ O* ²	-	-	Нет данных
0.88	4	Cs ₂ Zr ₃ OF ₆ (PO ₄) ₂ ·3H ₂ O	-	-	Нет данных
0.30	5	Cs ₂ Zr ₃ O ₂ F ₄ (PO ₄) ₂ ·3H ₂ O	0.35	5	Cs ₅ H ₄ Hf ₃ F ₇ (PO ₄) _{3.66} (NO ₃) ₃ ·5H ₂ O

Примечание.
*¹ Здесь и в табл. 28, 29 при расчете содержание анионов не учитывали.
*² Средний состав рентгеноаморфных фаз.

При низком содержании фосфорного компонента ($\text{PO}_4^{3-}/\text{Zr}=0.5$) фазообразование в системе $\text{ZrO}(\text{A})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-Na}(\text{HF})\text{-H}_2\text{O}$ практически не изучено, но, учитывая состав фаз, выделенных с другими щелочными катионами, при м.о. $\text{F}/\text{Zr}<3$ следует ожидать образования фторофосфатонитратов основного характера со щелочным катионом или без него (табл. П2). При $\text{F}/\text{Zr}>3$ будут получены ФФЦН, возможно, с примесью фтороцирконатов, но, в отличие от смесей с калием, NaNO_3 не должен образовываться вследствие его высокой растворимости в воде. ФФЦН и в этом случае должны быть основного характера. В системе с калием, как и с рубидием, в разбавленных растворах (2 мас.% ZrO_2) при низком содержании фтористого компонента вероятно образование оксофторидфосфатонитрата циркония, не содержащего калия. В отличие от других систем со щелочными элементами только с рубидием была выделена тройная соль, что может быть вызвано, помимо прочих факторов, неизученностью области ее образования в системах с натрием и калием и стерическими затруднениями для цезия. В системе с Rb при м.о. $\text{PO}_4^{3-}/\text{Zr}=0.5$ выделена аморфная фаза $\text{Rb}_2\text{Zr}_3\text{OF}_6(\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [51]. С цезием при том же м.о. PO_4/Zr указано на образование также аморфной фазы $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{OF}_6(\text{PO}_4)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [49]. Поскольку их кривые ДТА и ИК-спектры оказались сходными, полагаем, что это могут быть соединения одинакового стехиометрического состава.

При м.о. $\text{PO}_4^{3-}/\text{Zr}=1-2$ и низком содержании фтора образуются кислый и средний ФФЦН с примесью гидрофосфата циркония (табл. П3). Они, вероятно, будут иметь место и при более высоких содержаниях фтора, но при этом в осадках увеличится содержание одного из фтороцирконатов натрия. При содержаниях ~ 2 мас.% ZrO_2 и м.о. $\text{F}/\text{Zr}=3-4$ возможно образование новых ФФЦК по аналогии с системой с натрием, в которой при содержаниях 2 и 5 мас.% ZrO_2 образуются различные соединения. По аналогии с составом рубидиевых соединений при м.о. $\text{PO}_4^{3-}/\text{Zr}=1-2$ с калием можно ожидать образования соединений вида $\text{ZrFPO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KZrF}_2\text{PO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$. Наиболее изучены системы с цезием. Повышение содержания фосфорной кислоты при м.о. $\text{F}/\text{Zr}=2-3$ должно привести к образованию кислого ФФЦЦ. В концентрированных растворах по цирконию и м.о. $\text{F}/\text{Zr}=3-5$ отмечены средние соли.

В присутствии фтористоводородной кислоты ФФЦН выделен только при низком содержании фтора и фосфорного компонента (табл. П4 и П5). При содержании ~2 мас.% ZrO_2 и м.о. $F/Zr=3-4$ возможно образование новых ФФЦК, но при этом может выделиться гидрофосфат циркония. Фазаобразование с рубидием не изучено. В этом случае вероятно образование кислой соли $Rb_3H_3Zr_3F_3(PO_4)_5$.

При высоких значениях м.о. $F/Zr=5-6$ во всех системах с щелочными катионами образуются фтороцирконаты, причем состав их не однозначен.

5.2. ВЛИЯНИЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ФАЗООБРАЗОВАНИЕ

Изученность систем для всех элементов подгруппы титана позволяет сопоставить их между собой и определить различия, обусловленные природой элемента – титана, циркония и гафния. При $PO_4^{3-}/Me=0.5$ системы с титаном не изучали. Как и с цирконием, с ним при низких отношениях F/Me вероятно образование солей основного характера, содержащих нитрат-ион, причем доля последнего будет выше, чем для циркония и гафния. Не изучен также такой разрез системы $HfO(NO_3)_2-H_3PO_4-KF-H_2O$. Если в подобной циркониевой системе с рубидием отмечены оксо(гидроксо)фторофосфатонитраты, то в системе с гафнием такие соединения не отмечены (табл. 27).

Из полученных данных следует, что при условии образования солей основного характера для титана соли циркония и гафния, имея одинаковый состав по соотношению компонентов, являются кислыми или средними (табл. 28). Существование безводных ФФТМ не установлено, а водные соединения циркония и гафния содержат меньше кристаллизационной воды (табл. 29).

Ввиду близости свойств циркония и гафния, если известно соединение одного из этих элементов, вероятно существование другого. Однако это касается средних и кислых солей. В связи с тем, что гафний менее склонен к образованию солей основного характера, многие фторофосфатометаллаты, известные для циркония, с гафнием могут не существовать. В связи с этим аморфных фаз с гафнием меньше, чем с цирконием.

Таблица 28. Влияние элемента-комплексообразователя на состав образующихся фаз
(разрез $\text{PO}_4/\text{Me}=1.5-2.0$)

Исходный раствор, MeO_2 , мол.%	Добавка F/Me, м.о.	Ti	Zr	Hf
0.9	1-3	-	$\text{K}_3\text{H}_3\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$	-
0.5-0.7	3	$\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_{2.5}\text{F}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	-
0.44	3.5	-	-	$\text{K}_3\text{H}_3\text{Hf}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$, K_2HfF_6
3.3	4	$\text{K}_2\text{TiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{Ti}_4\text{O}(\text{OH})\text{F}_7(\text{PO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-	-
0.3	5	-	-	$\text{KHf}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, K_2HfF_6
0.9-1.6	5	-	$\text{K}_3\text{H}_3\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$, K_2ZrF_6	-
0.3-0.5	3-4	-	$\text{RbZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}^*$,	$\text{RbHfF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (форма 1)
0.7-0.9	4	-	$\text{RbZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}^*$, $\text{Rb}_3\text{H}_3\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5^*$	$\text{RbHfF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{HfF}_4 \cdot \text{Rb}(\text{PO}_4)_{0.33} \cdot \text{RbNO}_3$
0.2-0.3	2	-	$\text{CsH}_2\text{Zr}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CsH}_2\text{Hf}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
0.7	3	Cs_2TiF_6 , $\text{Cs}_2\text{Ti}_3\text{O}_2\text{F}_7\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-	$\text{CsH}_2\text{Hf}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
0.2-0.3	4	-	$\alpha\text{-CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	$\alpha\text{-CsHfF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$
0.9-1.2	4	Cs_2TiF_6 , $\text{Cs}_2\text{Ti}_3\text{O}_2\text{F}_7\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\beta\text{-CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, CsNO_3	-

*В исходном растворе м.о. $\text{PO}_4/\text{Me}=1$.

Ряд выделенных соединений с гафнием совпадает по составу с соединениями циркония. Так, с рубидием получены $\text{MeF}_4\text{Rb}(\text{PO}_4)_{0.33}\cdot\text{RbNO}_3$, $\text{RbMeF}_2\text{PO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_3\text{Me}_3\text{F}_3(\text{HPO}_4)_3(\text{PO}_4)_2$, с цезием – $\text{CsMe}_2\text{F}_6\text{PO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsMeF}_2\text{PO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsMe}_2\text{F}_2(\text{HPO}_4)_2\text{PO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Me – Zr, Hf). Возможность образования некоторых соединений с гафнием, выделенных для циркония, например, $\text{Zr}_3\text{OF}_3(\text{PO}_4)_2\text{NO}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{RbZr}_3\text{F}_4(\text{PO}_4)_3\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{RbZr}_3\text{OF}_3(\text{PO}_4)_2(\text{NO}_3)_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, кристаллического $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{O}_2\text{F}_6(\text{PO}_4)_2\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$, аморфного $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{O}_2\text{F}_4(\text{PO}_4)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ не установлена. Следует заметить, что это преимущественно соединения основного характера. В то же время не получено циркониевых аналогов соединений $\beta\text{-CsHfF}_2\text{PO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Hf}_3\text{O}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 29. Количество кристаллизационной воды в ФФМеМ ($\text{H}_2\text{O}/\text{Me}$)

Исходный раствор, MeO_2 , мол. %	Добавка F/Me, м.о.	Ti	Zr	Hf
	С калием			
3.3	4	1.25	0	-
0.3	5	-	-	1.0
	С рубидием			
0.7-0.9	4	-	0.5, 0	0.5, 0
	С цезием			
0.7	3	2.0	-	1.0
0.9-1.2	4	2.0	0.5	-

В ряду гидрофосфатов $\text{MH}_5(\text{PO}_4)_2$ (M – K, Rb, Cs) последовательно увеличивается длина связей P–O. На примере оксалатных соединений найдено, что замещение щелочного катиона по ряду K–Rb–Cs приводит к возрастанию длины всех водородных связей в структуре и сопровождается увеличением эффективного координационного числа, наиболее отчетливо проявляющегося у соединения цезия [113]. Проведенные исследования позволили рассмотреть влияние щелочных элементов на фазообразование ФФМеМ (табл. П2). Число ФФМеМ увеличивается в основном по ряду Na–K–Rb–Cs, что вызвано, по-видимому, стерическими возможностями катионов, увеличением их эффективного к.ч., а также большей кристаллическостью соединений рубидия и цезия относительно натрия и калия.

Для кристаллических ФФЦМ (M – Na, K, Rb, Cs), при одинаковых условиях синтеза и монофазности образовавшегося осадка, м.о. M/Zr, L*/Zr, F/Zr (табл.30) в целом не соответствуют изменению ионного радиуса катиона. При этом если м.о. L*/Me уменьшаются в соответствии с ионным радиусом катиона, то для F/Me изменение происходит в обратном порядке. В случае образования ФФМеМ в смеси с иной фазой эти ряды могут не соблюдаться за счет диспропорционирования компонентов между фазами.

Таблица 30. Влияние щелочного элемента на мольное содержание компонентов в кристаллических ФФМеМ и ФСМеМ (Me – Zr, Hf; M – Na, K, Rb, Cs)

Разрезы систем		M/Me	L/Me	F/Me
PO ₄ /Me	M/Me			
ФФМеМ				
1-2	>1	Rb>Cs	Rb>Cs	Rb=Cs
-	>1	K=Rb	K=Rb	K=Rb
-	>1	K=Rb=Cs	K=Rb>Cs	K=Rb<Cs
-	>1	Rb=Cs	Rb>Cs	Rb<Cs
-	>1	Rb=Cs	Rb=Cs	Rb=Cs
0.5	1	Na=Cs	Na=Cs	Na=Cs
1.5	1	Na<K	Na>K	Na<K
Среднее		Na<K=Rb=Cs	Na>K=Rb≥Cs	Na<K=Rb≤Cs
ФСМеМ [58]				
-	-	Na=K	Na=K	Na=K
-	-	K≥Rb	K≥Rb	K≥Rb
-	-	Rb<Cs	Rb≤Cs	Rb>Cs
-	-	K≥Cs*	K≤Cs*	K>Cs*
Среднее		Na=K≥Rb<Cs	Na=K≥Rb≤Cs	Na=K≥Rb>Cs

Примечание. L является многовалентным лигандом.
*Преимущественно.

В табл. 31 представлены соединения, выделенные в системах с серной, шавелевой и фосфорной кислотами. Каждая из систем была изучена с разным количеством взятых экспериментальных точек, поэтому сопоставление носит относительный характер, но некоторые выводы могут быть сделаны.

* Многовалентный лиганд.

Таблица 31. Влияние аниона на состав фтористых соединений циркония с калием

SO_4^{2-} [33, 58]	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ [47]	PO_4^{3-} [29, 38, 56]
1	2	3
	Средние и кислые соли	
$\alpha, \beta\text{-K}_3\text{ZrF}_5\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_3\text{ZrF}_5\text{C}_2\text{O}_4$	-
$\text{K}_3\text{ZrF}_3(\text{SO}_4)_2$	-	-
$\text{K}_2\text{ZrF}_4\text{SO}_4$	$\text{K}_2\text{ZrF}_4\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-
$\alpha\text{-}, \beta\text{-}, \gamma\text{-K}_2\text{ZrF}_2(\text{SO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	-
$\text{K}_2\text{ZrF}_2(\text{SO}_4)_2\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	-	-
$\text{K}_5\text{Zr}_3\text{F}_7\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-	-
$\text{K}_3\text{Zr}_2\text{F}_9\text{SO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	-
$\text{K}_3\text{Zr}_2\text{F}_7(\text{SO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-	-
$\text{K}_3\text{Zr}_2\text{F}_3(\text{SO}_4)_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-	-
-	$\text{KZrF}_3\text{C}_2\text{O}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_3\text{H}_3\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$
-	-	$\text{KZr}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Таблица 31 (окончание)

1	2	3
	Соли основного характера	
$K_2ZrF_3OHSO_4$	-	-
$K_5Zr_2FO_2(OH)_2(SO_4)_7 \cdot 8H_2O$	-	-
$K_4Zr_2F_5OH(SO_4)_3 \cdot H_2O$	-	-
$K_5Zr_3O_2(OH)_2F_7(SO_4)_2 \cdot 3H_2O^*$ усл	-	-
$K_6Zr_4F_4(OH)_4(SO_4)_7 \cdot 4H_2O$	-	-
$K_3Zr_2F_2OH(SO_4)_4 \cdot 6H_2O$	-	-
$K_{10}Zr_8O_7F_{16}(SO_4)_6 \cdot 11H_2O^*$ усл	-	-
$KZrOFSO_4 \cdot (1-2)H_2O^*$ усл	-	$K_4Zr_4O_{2.5}F_8(HPO_4)_2(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
-	$K_2Zr_3O_{2.5}F_9 \cdot 7H_2O$	$K_2Zr_3O_3F_2(HPO_4)_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$
-	$KZr_2(OH)_3F_2(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ усл	-
-	-	$KZr_3O_{1.5}F_3(HPO_4)_2(NO_3)_3 \cdot 2H_2O$
$Zr_2O_2F_2SO_4 \cdot (3-5)H_2O$ усл	$Zr_4O_3F_2(C_2O_4)_4 \cdot 2H_2O$	-
Примечание. Здесь усл. – условный состав.		
*В исходный раствор добавляли гидроокись циркония.		

130

В таблице соединения расположены в порядке уменьшения м.о. K/Zr . Анион каждой из кислот по-своему влияет на состав образующихся фаз, из которых наиболее близки сульфаты и оксалаты, но и они отличаются между собой. Даже средние соли оксалатов, имея тот же состав по количеству и виду атомов, различаются по наличию кристаллизационной воды. Для оксалатов не выделена целая серия солей с м.о. K/Zr , равными 1.5 и 2.0 – для средних и 1.0-2.0 – для солей основного характера. В то же время получены оксалаты с м.о. K/Zr с меньшими, чем в сульфатах, и не имеющие среди них аналогов. В отличие от сульфато- и оксалатоцирконатов нет ни одного фторофосфатоцирконата с м.о. $K/Zr > 1$. Кислая соль отмечена только для ФФЦК, несмотря на то, что при изучении систем были использованы растворы с м.о. H_3PO_4/Zr и $H_2C_2O_4/Zr$, равными 2, а с H_2SO_4/Zr – от 2 до 5.

Молярное отношение M/Zr отражает суммарный электростатический заряд анионов, который компенсирует заряд катионов, в том числе ионов K^+ , а следовательно, и их содержание. Так как количество атомов кислорода во всех анионах одинаково, то можно его влияние не учитывать, а рассматривать только размер атомов серы, удвоенный размер атомов углерода и фосфора, которые равны 0.30, 0.32, и 0.35 Å соответственно [100]. Количество более крупных ионов, которое способен удерживать элемент-комплексобразователь, меньше, чем мелких. Этим объясняется отсутствие ФФЦК с м.о. $K/Zr > 1$ и их наличие для ФСЦК и ФОхЦК. Поскольку эти рассуждения справедливы и для других одновалентных катионов (NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ и Tl^+), то вероятно прогнозирование фазообразования с ними ФСМем, ФОхМем и ФФМем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Химия подгруппы титана представлена в настоящей монографии в соответствии с системным принципом, основанным на составе образующихся соединений. Такой подход позволил оценить возможность образования новых фторофосфатометаллатных соединений титана, циркония и гафния.

Отмечено многообразие форм комплексов вследствие большой прочности связей атома фтора с элементами подгруппы титана и слабой растворимости фосфорсодержащих соединений. Конкуренция между атомами кислорода, фтора и фосфатной группой за координацию металлом вызывает образование различных продуктов гидролиза.

В работе рассмотрены смешанно-анионные комплексы, одновременно содержащие фтор и фосфатную группу как самостоятельный класс, состоящий приблизительно из 50 соединений, в число которых входят 28 кристаллических фторофосфатометаллата, 13 соединений, включающих кислород(гидроксил), фтор и фосфатную группу, а также 10 соединений с нитратной группой.

В системах $\text{MeO}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-HF-MF-H}_2\text{O}$ (Me – Ti, Zr; Hf; M – Na, K, NH_4 , Rb, Cs) синтезированы фтороцирконаты и фторофосфатометаллаты прямым осаждением из растворов при комнатной температуре. Сопоставление фазообразования позволило наметить пути дальнейшего синтеза с целью выделения новых соединений, а также их прогнозирования.

Некоторые из полученных соединений обладают рентгенолюминесценцией по интенсивности превосходящей стандартный люминофор CaF_2 в 2-3 раза. Они могут служить прекурсорами для получения специальной керамики, ионообменников, катализаторов и сорбентов. Возможно, они обладают интересными электрофизическими свойствами. Представлены типы ИК-спектров, по которым выявлены характер связей PO_4 -групп, фтора и воды, типы кривых ДТА, свидетельствующие об отсутствии пирогиридолиза для ряда соединений. При нагревании некоторых соединений выделено 4 новых соединения. Установлено наличие тройных солей $\text{MeF}_4 \cdot \text{Rb}(\text{PO}_4)_{0.33} \cdot \text{RbNO}_3$.

Показана зависимость фазообразования от элемента-комплексобразователя (Ti, Zr, Hf), катионов (Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) и анионов (SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-}).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абрагам А.* Ядерный магнетизм. – М.: Иностран. лит., 1963. – 552 с.
2. *Авербух В.М.* Основные этапы развития люминесцентных материалов для цветного телевидения / В.М.Авербух, А.Ф.Голга // Вестн. Ставропол. гос. ун-та. – Ставрополь, 2004. – С. 9-14.
3. *Авербух В.М.* Развитие люминесцентных материалов (сравнительный исторический анализ). – Ставрополь: Изд-во Сев.-Кав. гос. техн. ин-та, 2004. – 272 с.
4. *Акчурун М.Ш.* Наноструктура оптической фторидной керамики / М.Ш.Акчурун [и др.] // Перспективные материалы. – 2010. – № 5. – С. 5-12.
5. *Алексеева О.А.* Структура и свойства монокристаллов титанилфосфата калия, легированных сурьмой / О.А.Алексеева [и др.] // Кристаллография. – 2005. – Т. 50, № 4. – С. 605-616.
6. *Антипов Е.В.* Фторофосфаты переходных металлов – перспективные электродные материалы для литиевых аккумуляторов / Е.В.Антипов, Н.Р.Хасанова, О.А.Дрожжин, А.М.Абакумов // Байкальский материаловедческий форум: материалы Всерос. науч. конф. (Республика Бурятия, Улан-Удэ – оз. Байкал (с. Максимиха), 9-13 июля 2012 г.). – Улан-Удэ: Изд-во Бурят. науч. центра СО РАН, 2012. – Ч. 1. – С. 5.
7. *Антохина Т.Ф.* Синтез и физико-химические свойства новых фторокомплексов гафния состава $(\text{NH}_4)_6\text{MnF}_4\text{F}_{23}$ (M – K, Rb, Cs) / Т.Ф.Антохина, Т.А.Кайдалова, Н.Н.Савченко, Л.П.Игнатьева // Журн. неорганической химии. – 2012. – Т. 57, № 12. – С.1634-1638.
8. *Антохина Т.Ф.* Синтез и физико-химические свойства новых фторокомплексов циркония состава $(\text{NH}_4)_{4.5}\text{M}_{4.5}\text{Zr}_6\text{F}_{33} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (M – Li, K, Rb, Cs) / Т.Ф.Антохина [и др.] // Журн. неорганической химии. – 2014. – Т. 59, № 12. – С. 1645-1651.
9. *Асабина Е.А.* Синтез и термодинамические свойства фосфата $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$ / Е.А.Асабина, В.И.Петьков, Н.Н.Смирнова, А.В.Маркин // Журн. неорганической химии. – 2005. – Т. 50, № 10. – С. 1607-1611.
10. *Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Двойные моно- и дифосфаты* / В.В.Печковский [и др.]. – М.: Наука, 1990. – 244 с.
11. *Берг Л.Г.* Введение в термографию. – М.: Наука, 1969. – 395 с.

12. *Борозновская Н.Н.* Влияние прокаливания на люминесценцию фторо- и фторосульфатометаллатов щелочных элементов / Н.Н.Борозновская, М.М.Годнева // Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов: материалы междунар. науч. конф. (Казань, Республика Татарстан, 27-29 сентября 2005 г.). – Казань, 2005. – С. 39-41.

13. *Борозновская Н.Н.* Влияние термообработки на рентгенолюминесценцию фтористых минеральных видов циркония / Н.Н.Борозновская, М.М.Годнева, В.М.Климкин, Д.Л.Мотов // Теория, история, философия и практика минералогии: материалы IV Междунар. минералог. семинара (Сыктывкар, 17-20 мая 2006 г.) / УрО РАН. – Сыктывкар, 2006. – С. 228-229.

14. *Борозновская Н.Н.* Люминесценция синтезированных фторофосфатоцирконатов цезия и рубидия / Н.Н.Борозновская, М.М.Годнева // Минералогические перспективы: материалы междунар. минералог. семинара / ИГ Коми науч. центра УрО РАН. – Сыктывкар, 2011. – С. 309-310.

15. *Борозновская Н.Н.* Люминесценция фтористых соединений циркония типа M_2ZrF_6 , легированных Ag^+ и Ce^{3+} / Н.Н.Борозновская, М.М.Годнева, Д.Л.Мотов // Фторидные технологии: сб. тез. докл. Всерос. науч.-практ. конф. (25-26 июня 2009, г.Томск). – Томск: Изд-во Том. политехн. ун-та, 2009. – С.29.

16. *Борозновская Н.Н.* Рентгенолюминесцентные свойства фтористых соединений циркония, допированных $Ag(I)$ или $Ce(III)$ / Н.Н.Борозновская, М.М.Годнева // Труды VI Всерос. Ферсмановской науч. сессии (Апатиты, 18-19 мая 2009 г.) / Геологический ин-т КНЦ РАН; Кольское отделение РМО. – Апатиты, 2009. – С. 243-244.

17. *Борозновская Н.Н.* Рентгенолюминесценция продуктов термического разложения фторо- и фторосульфатоцирконатов / Н.Н.Борозновская, М.М.Годнева // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (25-30 сентября 2011 г.). – 2011. – Т. 4. – С. 455.

18. *Борозновская Н.Н.* Рентгенолюминесценция фторо- и фторосульфатометаллатов щелочных элементов / Н.Н.Борозновская, М.М.Годнева // Материалы XV Рос. совещ. по экспериментальной минералогии (Сыктывкар, Республика Коми, 22-24 июня 2005 г.). – Сыктывкар: Геопринт, 2005. – С. 449-450.

19. *Борозновская Н.Н.* Синтез и люминесцентные свойства сульфатоцирконатных (гафнатных) соединений щелочных металлов и аммония / Н.Н.Борозновская, М.М.Годнева, Д.Л.Мотов, В.М.Климкин // Неорган. материалы. – 2007. – Т. 43, № 4. – С. 490-494.

20. *Борозновская Н.Н.* Синтез фосфатоцирконатов на основе фтора / Н.Н.Борозновская, М.М.Годнева, Д.Л.Мотов // Фторидные технологии: сб. тез. докл. Всерос. науч.-практ. конф. (25-26 июня 2009, г.Томск). – Томск: Изд-во Том. политехн. ун-та, 2009. – С. 30.

21. *Габуда С.П.* Ядерный магнитный резонанс в комплексных соединениях / С.П.Габуда, С.В.Земсков. – Новосибирск: Наука, 1976. – 88 с.

22. *Гайворонская К.А.* $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{ZrF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: синтез, рентгеноструктурное, термическое и MAS ЯМР исследование / К.А.Гайворонская [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2013. – Т. 58, № 2. – С. 226-233.

23. *Герасименко А.В.* Синтез, строение и физико-химическое исследование нового литий-калиевого фтороцирконата состава $\text{LiK}_{10}\text{Zr}_6\text{F}_{35} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / А.В.Герасименко [и др.] // Химия и химическое образование: сб. науч. тр. 5-го Междунар. симп. (Владивосток, 12-18 сентября, 2011 г.). – Владивосток, 2011. – С. 62-63.

24. *Гмошинский И.В.* Наноматериалы и нанотехнологии: методы анализа и контроля / И.В.Гмошинский [и др.] // Успехи химии. – 2013. – Т. 82, вып. 1. – С. 48-76.

25. *Гобечия Е.Р.* Кристаллические структуры двойных ортофосфатов цезия-циркония и бария-циркония / Е.Р.Гобечия, Ю.К.Кабалов, В.И.Петьков, М.В.Суханов // Кристаллография. – 2004. – Т. 49, № 5. – С. 829-834.

26. *Говорухина О.А.* Системы $\text{ZrO}_2\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 20 и 100°C / О.А.Говорухина [и др.] // Журн. неорган. химии. – 1989. – Т. 34, № 12. – С. 3159-3163.

27. *Годнева М.М.* Влияние состава синтетических минералов на их кристалломорфологию / М.М.Годнева, А.Т.Беляевский // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П.Н.Чирвинского. – Пермь, 2014. – № 17. – С. 30-36.

28. Годнева М.М. Изучение водных фторофосфатотитановых систем / М.М.Годнева, А.Т.Беляевский // X Междунар. Курнаковское совещ. по физико-химическому анализу (1-5 июля 2013 г.): сб. тр. – Самара, 2013. – Т. 1. – С. 276-279.

29. Годнева М.М. Изучение фторофосфатных минералов циркония (гафния) методом ИК-спектроскопии = IR-spektroskopy of Zirconium(Hafnium) Fluorophosphate Minerals // Кристаллохимия, рентгенография и спектроскопия минералов – 2011: материалы XVII Междунар. совещ. (Санкт-Петербург, 20-24 июня 2011 г.). – 2011. – С. 167-168.

30. Годнева М.М. Исследование строения фторофосфатоцирконатов (гафнатов) щелочных металлов: синтез и характеристика методами ИК-спектроскопии и кристалломорфологии / М.М.Годнева, О.А.Залкинд, А.Т.Беляевский // Журн. структурн. химии. – 2013. – Т. 54, № 4. – С.651-656 = Godneva M.M. Ir Spectroscopic and Crystal Morphology Studies of the Structure of Alkali Metal Fluorophosphatozirconates (Hafnates) / M.M.Godneva, O.A.Zalkind, A.T.Belaevskii // J. Struct. Chem. – 2013. – Vol. 54, No 4. – P.696-701.

31. Годнева М.М. Люминесценция потенциальных рентгенолюминофоров на основе фтористых, фторосульфатных и фторофосфатных соединений элементов подгруппы титана / М.М.Годнева, Н.Н.Борозновская // Перспективные материалы. – 2014. – № 6. – С. 32-41.

32. Годнева М.М. О фазообразовании в системе $ZrO_2-SO_3-KF-H_2O$ / М.М.Годнева [и др.] // Журн. неорганической химии. – 1987. – Т. 32, № 9. – С. 2242-2247.

33. Годнева М.М. Образование твердых фаз в системе $ZrO_2-SO_3-KF-H_2O$ при 20°C / М.М.Годнева, Д.Л.Мотов, Р.Ф.Охрименко // Изв. АН СССР. Сер. химическая. – 1982. – № 5. – С. 967-972.

34. Годнева М.М. Синтез в системе $ZrO(NO_3)_2-H_3PO_4-RbF-H_2O$ фторофосфатоцирконатов рубидия и их рентгенолюминесцентные свойства / М.М.Годнева, Д.Л.Мотов, Н.Н.Борозновская, В.Я.Кузнецов // Журн. неорганической химии. – 2010. – Т. 55, № 12. – С. 1957-1962 = Godneva M.M. Synthesis of Rubidium Fluorophosphatozirconates in the $ZrO_2-H_3PO_4-RbF-H_2O$ System and Their Luminescent Properties / M.M.Godneva, D.L.Motov, N.N.Boroznovskaya, V.Ya.Kuznetsov // Rus. J. Inorg Chemy. – 2010. – Vol. 55, No 12. – P. 1844-1849.

35. *Годнева М.М.* Синтез полиядерных фторофосфатоцирконатов щелочных металлов // Кластер – 2012: сб. тез. докл. VII Всерос. конф. по химии полиядерных соединений и кластеров (17-22 июня 2012 г., Новосибирск) / Ин-т неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН. – Новосибирск, 2012. – С. 269-270.

36. *Годнева М.М.* Синтез фтористых соединений циркония(гафния) и их рентгенолюминесцентные свойства / М.М.Годнева, Д.Л.Мотов, Н.Н.Борозновская, В.М.Климкин // Журн. неорган. химии. – 2007. – Т. 52, № 5. – С. 725-730.

37. *Годнева М.М.* Синтез фторофосфатогафнатов калия при 20°C // Журн. неорган. химии. – 2014. – Т. 59, № 2. – С.160-165 = Godneva M.M. Synthesis of Potassium Fluorophosphate Hafnates at 20°C // Rus. J. Inorg. Chem. – 2014. – V. 59, No 2. – P.34-39.

38. *Годнева М.М.* Система $ZrO(NO_3)_2-H_3PO_4-KF(HF)-H_2O$ при отношениях $PO_4^{3-}/Zr=0.5-1.6$ как основа фазообразования / М.М.Годнева, Д.Л.Мотов, О.А.Залкинд // Журн. неорган. химии. – 2011. – Т. 56, № 1. – С. 13-19 = Godneva M.M. $ZrO(NO_3)_2-H_3PO_4-KF(HF)-H_2O$ System at Molar Ratios of $PO_4^{3-}/Zr=0.5-1.6$ as the Basis for Phase Formation / М.М.Годнева, D.L.Motov, O.A.Zalkind // Rus. J. Inorg. Chem. – 2011. – Vol. 56, No 1. – P. 11-17.

39. *Годнева М.М.* Термическая устойчивость и рентгенолюминесцентные свойства фторофосфатогафнатов цезия / М.М.Годнева, Н.Н.Борозновская, Н.Л.Михайлова // Журн. неорган. химии. – 2013. – Т. 58, № 5. – С. 571-577 = Godneva M.M. Thermal Stability and X-ray Luminescence Properties of Cesium Fluorophosphatohafnates / М.М.Годнева, N.N.Boroznovskaya, N.L.Mikhailova // Rus. J. Inorg. Chem. – 2013. – Vol. 58, No 5. – P.499-505.

40. *Годнева М.М.* Термическая устойчивость и рентгенолюминесцентные свойства фторофосфатоцирконатов цезия / М.М.Годнева, Н.Н.Борозновская, Н.Л.Михайлова, О.А.Залкинд // Журн. неорган. химии. – 2013. – Т. 58, № 7. – С. 858-864 = Godneva M.M. Thermal Stability and X-ray Luminescence Properties of Cesium Fluorophosphatozirconates / М.М.Годнева, N.N.Boroznovskaya, N.L.Mikhailova, O.A.Zalkind // Rus. J. Inorg. Chem. – 2013. – Vol. 58, No 7. – P. 756-762.

41. Годнева М.М. Термическая устойчивость и рентгенолюминесцентные свойства фтороцирконатов и фторосульфатоцирконатов / М.М.Годнева [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2009. – Т. 54, № 4. – С. 617-622 = Godneva M.M. Thermal Stability and X-ray-Luminescent Properties of Fluorozirconates and Fluorosulfatozirconates / M.M.Godneva [et al.] // Rus. J. Inorg. Chem. – 2009. – Vol. 54, No 4. – P. 563-567.

42. Годнева М.М. Термическая устойчивость синтетических фторофосфатных минералов // Геология и стратегические полезные ископаемые Кольского региона: тр. XI Всерос. (с междунар. участием) Ферсмановской науч. сессии (г. Апатиты, 7-8 апреля 2014 г.). – Апатиты, 2014. – С. 203-206.

43. Годнева М.М. Термическое поведение дисульфатов циркония и гафния / М.М.Годнева [и др.] // Журн. неорган. химии. – 1974. – Т. 19, № 1. – С. 17-22.

44. Годнева М.М. Установление, химических связей в сульфатофтороцирконатах калия методом ИК-спектроскопии / М.М.Годнева [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2001. – Т. 46, № 5. – С. 799-804 = Godneva M.M. Chemical Bonding in Potassium Sulfatozirconates as Probed by IR Spectroscopy / M.M.Godneva [et al.] // Rus. J. Inorg. Chem. – 2001. – Vol. 46, No 5. – P. 705-710.

45. Годнева М.М. Фазообразование в системах $TiOCl_2-H_3PO_4-MF(HF)H_2O$ (M – K, Rb, Cs) / М.М.Годнева, А.Т.Беляевский // Журн. неорган. химии. – 2013. – Т. 58, № 12. – С. 1577-1585 = Godneva M.M. Phase Formation in the Systems $TiOCl_2-H_3PO_4-MF(HF)H_2O$ (M – K, Rb, Cs) / M.M.Godneva, A.T.Belyaevskii // Rus. J. Inorg. Chem. – 2013. – Vol. 58, No 12. – P. 1412-1420.

46. Годнева М.М. Фазообразование в системе $HfO(NO_3)_2-H_3PO_4-CsF(HF)-H_2O$ / М.М.Годнева, А.Т.Беляевский, О.А.Залкинд // Журн. неорган. химии. – 2012. – Т. 57, № 12. – С. 1709-1714 = Godneva M.M. Phase Formation in the $HfO(NO_3)_2-H_3PO_4-CsF(HF)-H_2O$ System / M.M.Godneva, A.T.Belaevskii, O.A.Zalkind // Rus. J. Inorg. Chem. – 2012. – Vol. 57, No 12. – P. 1610-1615.

47. Годнева М.М. Фазообразование в системе $ZrO(NO_3)_2-H_2C_2O_4-KF-H_2O$ при 20°C / М.М.Годнева, М.П.Рыськина, В.Я.Кузнецов, О.А.Залкинд // Журн. неорган. химии. – 2015. – Т. 60, № 3. – С.397-404 = Godneva M.M. Phase Formation in the $ZrO(NO_3)_2-H_2C_2O_4-KF-H_2O$ System at 20°C / M.M.Godneva, M.P.Rys'kina, V.Ya.Kuznetsov, O.A.Zalkind // Rus. J. Inorg. Chem. – 2015. – Vol. 60, No 3. – P. 397-404.

48. *Годнева М.М.* Фазообразование в системе $ZrO(NO_3)_2-H_3PO_4-CsF(HF)-H_2O$ / М.М.Годнева, Д.Л.Мотов, М.П.Рыськина, Я.А.Пахомовский // Журн. неорган. химии. – 2012. – Т. 57, № 7. – С. 1107-1114 = Godneva M.M. Phase Formation in the $ZrO(NO_3)_2-H_3PO_4-CsF(HF)-H_2O$ System / М.М.Godneva, D.L.Motov, M.P.Rys'kina, Ya.A.Pakhomovskii // Rus. J. Inorg. Chem. – 2012. – Vol. 57, No 7. – P. 1033-1040.

49. *Годнева М.М.* Фазообразование в системе $ZrO(NO_3)_2-H_3PO_4-CsF-H_2O$ при низком содержании фосфорного компонента / М.М.Godneva, Д.Л.Мотов, М.П.Рыськина // Журн. неорган. химии. – 2011. – Т. 56, № 9. – С. 1435-1441 = Godneva M.M. Phase Formation in the $ZrO(NO_3)_2-H_3PO_4-CsF-H_2O$ System at Low Concentration of the Phosphorus-Containing Component / М.М.Godneva, D.L.Motov, M.P.Rys'kina // Rus. J. Inorg. Chem. – 2011. – Vol. 56, No 9. – P. 1363-1369.

50. *Годнева М.М.* Фазообразование в системе $ZrO(NO_3)_2-H_3PO_4-CsF-H_2O$. Разрез $PO_4^{3-}/Zr=1.5$ / М.М.Годнева, Д.Л.Мотов, В.Я.Кузнецов, Т.Е.Щур // Журн. неорган. химии. – 2012. – Т. 57, № 4. – С. 554-559 = Godneva M.M. Phase Formation along the $PO_4^{3-}/Zr=1.5$ Section of the $ZrO(NO_3)_2-H_3PO_4-CsF-H_2O$ System / М.М.Godneva, D.L.Motov, V.Ya.Kuznetsov, T.E.Shchur // Rus. J. Inorg. Chem. – 2012. – Vol. 57, No 4. – P. 492-498.

51. *Годнева М.М.* Фазообразование в системе $ZrO(NO_3)_2-H_3PO_4-RbF-H_2O$. Разрез $PO_4^{3-}/Zr=0.5$ / М.М.Годнева [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2009. – Т. 54, № 12. – С. 2086-2090 = Godneva M.M. Phase Formation in the $ZrO(NO_3)_2-H_3PO_4-RbF-H_2O$ System: the $PO_4^{3-}/Zr=0.5$ Section // Rus. J. Inorg. Chem. – 2009. – Vol. 54, No 12. – P. 2005-2009.

52. *Годнева М.М.* Фазообразование в системе $ZrO(NO_3)_2-NaF(HF)-H_3PO_4-H_2O$ при $20^\circ C$ / М.М.Годнева [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2014. – Т. 59, № 8. – С. 1071-1080 = Godneva M.M. Phase Formation in the $ZrO(NO_3)_2-NaF(HF)-H_3PO_4-H_2O$ System at $20^\circ C$ / М.М.Godneva [et al.] // Rus. J. Inorg. Chem. – 2014. – Vol. 59, No 8. – P. 849-857.

53. *Годнева М.М.* Фазообразование в системе $ZrO_2-H_2SO_4-CsF(HF)-H_2O$ / М.М.Годнева, Д.Л.Мотов // Журн. неорган. химии. – 2001. – Т. 46, № 8. – С. 1384-1389 = Godneva M.M. The $ZrO_2-H_2SO_4-CsF(HF)-H_2O$ System / М.М.Godneva, D.L.Motov // Rus. J. Inorg. Chem. – 2001. – Vol. 46, No 8. – P. 1249-1254.

54. Годнева М.М. Фазообразование в системе $ZrO_2-H_2SO_4-HF-KF-H_2O$ / М.М.Годнева, Д.Л.Мотов // Журн. неорганической химии. – 1998. – Т. 43, № 10. – С. 1728-1731 = Godneva M.M. Phase Behavior of $ZrO_2-H_2SO_4-HF-KF-H_2O$ Mixtures / M.M.Godneva, D.L.Motov // Rus. J. Inorg. Chem. – 1998. – Vol. 43, No 10. – P. 1604-1608.

55. Годнева М.М. Фазообразование по разрезам в системе $HfO(NO_3)_2-H_3PO_4-RbF-H_2O$ / М.М.Годнева, Н.Л.Михайлова // Журн. неорганической химии. – 2012. – Т. 57, № 6. – С. 949-956 = Godneva M.M. Phase Formation along Sections of the $HfO(NO_3)_2-H_3PO_4-RbF-H_2O$ System / M.M.Godneva, N.L.Mikhailova // Rus. J. Inorg. Chem. – 2012. – Vol. 57, No 6. – P. 876-883.

56. Годнева М.М. Фазообразование по разрезу системы $ZrO(NO_3)_2-H_3PO_4-KF-H_2O$ при отношении $PO_4^{3-}/Zr=1.5-2.0$ / М.М.Годнева, Д.Л.Мотов, В.Я.Кузнецов // Журн. неорганической химии. – 2008. – Т. 53, № 10. – С. 1770-1775 = Godneva M.M. Phase Formation along the $PO_4^{3-}/Zr=1.5-2.0$ Section of the $ZrO(NO_3)_2-H_3PO_4-KF-H_2O$ System / M.M.Godneva, D.L.Motov, V.Ya.Kuznetsov // Rus. J. Inorg. Chem. – 2008. – Vol. 53, No 10. – P. 1654-1659.

57. Годнева М.М. Фторофосфатометаллаты циркония (гафния) и их люминесцентные свойства / М.М.Годнева, Н.Н.Борозновская // Годичное собрание РМО «Минералогия во всем пространстве сего слова: Проблемы укрепления минерально-сырьевой базы и рационального использования минерального сырья» и Федоровская сессия (Санкт-Петербург, 9-11 октября 2012 г.). – 2012. – С. 338-340.

58. Годнева М.М. Химия подгруппы титана. Сульфаты, фториды, фторосульфаты из водных сред / М.М.Годнева, Д.Л.Мотов. – М.: Наука, 2006. – 302 с.

59. Годнева М.М. Химия фтористых соединений циркония и гафния / М.М.Годнева, Д.Л.Мотов. – Л.: Наука, 1971. – 112 с.

60. Горобец Б.С. Спектры люминесценции минералов: справочник / Б.С.Горобец, А.А.Рогожин. – М.: ВИМС, 2001. – 316 с.

61. Гунн Ман линь. Люминесценция $BaFCl:Eu^{2+}, Ce^{3+}$ и ее применение в рентгеновских усиливающих экранах / Гунн Ман линь, Чжао Вэй, Фу Гопин // Физика, химия и технология люминофоров. – Ставрополь: Изд-во ВНИИ люминофоров и особо чистых веществ, 1990. – № 38. – С. 98-105.

62. *Гурвич А.М.* Некоторые тенденции развития физической химии кристаллофосфоров // Физика, химия и технология люминофоров. – Ставрополь: Изд-во ВНИИ люминофоров и особо чистых веществ, 1990. – № 38. – С. 106-112.

63. *Гурвич А.М.* Рентгенолюминофоры и рентгеновские экраны. – М.: Атомиздат, 1976. – 153 с.

64. *Давидович Р.Л.* Атлас дериватограмм комплексных фторидов металлов III-V групп. – М.: Наука, 1976. – 284 с.

65. *Давидович Р.Л.* Атлас инфракрасных спектров поглощения и рентгенометрических данных комплексных фторидов металлов IV и V групп / Р.Л.Давидович, Т.А.Кайдалова, Т.Ф.Левчишина, В.И.Сергиенко. – М.: Наука, 1972. – 251 с.

66. *Давидович Р.Л.* Комплексные соединения металлов со смешанными ацидолигандами. Сообщение 2: Оксалатофторидные комплексные соединения циркония / Р.Л.Давидович, И.Г.Дергачева, С.Б.Иванов // Изв. АН СССР. Сер. химическая. – 1975. – № 12. – С. 2653-2658.

67. *Давидович Р.Л.* Новые фтороцирконаты и фторогафнаты рубидия и цезия / Р.Л.Давидович, В.Б.Логвинова, Л.В.Теплухина // Коорд. химия. – 1992. – Т. 18, № 1. – С. 48-55.

68. *Давидович Р.Л.* Селенатофторидные комплексные соединения циркония и гафния / Р.Л.Давидович, М.А.Медков // Коорд. химия. – 1975. – Т. 1, № 13. – С. 1646-1653.

69. *Давидович Р.Л.* Синтез и исследование нового типа комплексных фторидов циркония и гафния, сольватированных молекулярными аддуктами H_2O , HF / Р.Л.Давидович, Е.И.Войт, В.Б.Логвинова // Успехи синтеза и комплексообразования: тез. докл. II Всерос. науч. конф. (23-27 апреля 2012 г., Москва). – М., 2012. – Ч. 2. – С. 79.

70. *Давидович Р.Л.* Стереохимия комплексных фторидов циркония и гафния // Коорд. химия. – 1998. – Т. 24, № 11. – С. 803-821.

71. *Давидович Р.Л.* Стереохимия разнолигандных фторсодержащих комплексных соединений циркония и гафния // Коорд. химия. – 1999. – Т. 25, № 4. – С. 243-255.

72. *Езунов В.П.* Введение в термический анализ. – Самара, 1996. – 270 с.

73. *Зайцев Л.М.* О составе гидратов дисульфата циркония / Л.М.Зайцев [и др.] // Журн. неорган. химии. – 1972. – Т. 17, № 1. – С. 29.

74. *Зарипов А.Р.* Синтез и изучение фосфата $\text{Cs}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ / А.Р.Зарипов [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2009. – Т. 54, № 1. – С. 47-52.
75. *Зеер Э.П.* Новые эффекты в ЯМР поликристаллов / Э.П.Зеер, В.Е.Зобов, О.В.Фалалеев. – Новосибирск: Наука, 1991. – 184 с.
76. *Иваненко В.И.* Способ получения фосфата и/или арсената титанила одновалентного металла: пат. 2093467 РФ, МПК⁶ С01G 23/00 / Иваненко В.И. [и др.], Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 96110388/25; заявл. 23.05.96; опубл. 20.10.97, Бюл. № 29.
77. *Иванов-Шиц А.К.* Ионика твердого тела. В 2 т. / А.К.Иванов-Шиц, И.В.Мушин. – СПб.: Изд-во СПбГУ, 2000. – Т. 1. – 616 с.
78. *Кавун В.Я.* Диффузионная подвижность и ионный транспорт в кристаллических и аморфных фторидах элементов IV группы и сурьмы (III) / В.Я.Кавун, В.И.Сергиенко. – Владивосток: Дальнаука, 2004. – 298 с.
79. *Кавун В.Я.* Ионная подвижность и электрофизические свойства гексафтороцирконата калия K_2ZrF_6 / В.Я.Кавун, В.И.Сергиенко, Н.Ф.Уваров // Журн. структур. химии. – 2003. – Т. 44, № 5. – С. 865-870.
80. *Кавун В.Я.* Синтез и комплексные исследования гексафтороцирконатов калия-аммония, ионная подвижность, фазовые переходы и ионная проводимость в соединениях $\text{K}_{2-n}(\text{NH}_4)_n\text{ZrF}_6$ по данным ЯМР, ДТА и импедансной спектроскопии / В.Я.Кавун [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2006. – Т. 51, № 4. – С. 565-572.
81. *Караванова Ю.Ф.* Кинетика твердофазного ионного обмена H^+/M^+ на кислом фосфате гафния / Ю.Ф.Караванова, И.А.Стенина, А.Б.Ярославцев // Журн. неорган. химии. – 2009. – Т. 54, № 7. – С. 1059-1065.
82. *Комиссарова Л.Н.* Сложные фосфаты одно- и трехвалентных катионов / Л.Н.Комиссарова, М.Г.Жижин, А.А.Филаретов // Успехи химии. – 2002. – Т. 71, № 8. – С. 707-740.
83. *Коренев Ю.М.* О взаимодействии тетрафторидов гафния и циркония с некоторыми фторидами щелочных металлов / Ю.М.Коренев [и др.] // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1968. – Вып. 1, № 2. – С. 10-14.

84. *Ланташ Н.М.* Фторо- и оксофторометаллаты аммония: химия, строение, динамический ориентационный беспорядок: автореферат дис. ... д.х.н. – Владивосток, 2011. – 49 с.

85. *Лепилина Р.Г.* Термограммы неорганических фосфатных соединений: справочник / Р.Г.Лепилина, Н.М.Смирнова. – Л.: Наука, 1984. – 333 с.

86. *Люминесцентные материалы и химические вещества:* каталог. – Черкассы, 1983. – С.80.

87. *Макагун В.Н.* Состояние воды в неорганических кристаллогидратах и особенности реакций их дегидратации / В.Н.Макагун, Л.Н.Щегров // Успехи химии. – 1972. – Т. 41, № 11. – С. 1937-1959.

88. *Мироненко В.М.* Современное состояние и перспективы разработки люминофоров для цветного телевидения и цветных дисплеев / В.М.Мироненко, В.В.Подлужный // Физика, химия и технология люминофоров. – Ставрополь: Изд-во ВНИИ люминофоров и особо чистых веществ, 1990. – № 38. – С. 7-20.

89. *Мотов Д.Л.* Изучение системы $TiO_2-H_2SO_4-(NH_4)_2SO_4-H_2O$ в связи с проблемой переработки титанониобатов Кольского полуострова: автореферат дис. ... к.х.н. – М., 1957. – 20 с.

90. *Нагорный П.Г.* Синтез и структура нового фторфосфата $Na_5Cr(PO_4)_2F_2$ / П.Г.Нагорный [и др.] // Журн. неорган. химии. – 1990. – Т. 35, № 4. – С. 839-842.

91. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1966. – 411 с.

92. *Орлова А.И.* Высокоскоростное электроимпульсное спекание керамических материалов на основе фосфатов со структурной $NaZr_2(PO_4)_3$ / А.И.Орлова [и др.] // Неорганические материалы. – 2012. – Т. 48, № 3. – С. 372-377.

93. *Орлова А.И.* Изучение кальцийсодержащих ортофосфатов структурного типа $NaZr_2(PO_4)_3$ методом высокотемпературной рентгенографии / А.И.Орлова [и др.] // Кристаллография. – 2013. – Т. 58, № 2. – С. 185-190.

94. *Орлова А.И.* Получение и изучение строения комплексных ортофосфатов циркония и щелочных элементов. I. Циркониевые фосфаты цезия и натрия / А.И.Орлова, В.И.Петьков, О.В.Егорькова // Радиохимия. – 1996. – Т. 38, № 1. – С. 15-21.

95. *Петьков В.И.* Кристаллические структуры $A_{0.5}K_{0.5}Hf_2(PO_4)_3$ ($A - Li, Na$) // Кристаллохимия и рентгенография минералов: материалы 16-го Междунар. совещ. (Миасс, 2-6 июля 2007 г.). – Миасс, 2007. – С. 186-188.
96. *Петьков В.И.* Синтез и строение ванадат-фосфатов циркония и щелочных металлов / В.И.Петьков [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2013. – Т. 58, № 9. – С. 1139-1145.
97. *Петьков В.И.* Сложные фосфаты, образованные катионами металлов в степенях окисления I и IV // Успехи химии. – 2012. – Т. 81, № 7. – С. 606-637.
98. *Петьков В.И.* Термодинамические свойства кристаллического фосфата $LiZr_2(PO_4)_3$ / В.И.Петьков, А.В.Маркин, Н.Н.Смирнова // Журн. физ. химии. – 2013. – Т. 87, № 8. – С. 1279-1284.
99. *Печковский В.В.* Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Ортофосфаты / В.В.Печковский [и др.]. – М.: Наука, 1981. – 248 с.
100. *Порай-Кошиц М.А.* Практический курс рентгеноструктурного анализа. – М.: Изд-во МГУ, 1960. – 632 с.
101. *Попов Д.Ю.* Кристаллические структуры $LiCsTiF_6$, Cs_2TiF_6 и динамика комплексных анионов / Д.Ю.Попов [и др.] // Коорд. химия. – 2002. – Т. 28, № 1. – С. 21-26.
102. *Родионов М.К.* ИК-спектры и строение ортофосфатотитаната калия / М.К.Родионов, Н.П.Евтушенко, И.С.Рез // Укр. хим. журн. – 1983. – Т. 49, № 1. – С. 5-8.
103. *Самойлов С.Г.* Тепловое расширение двойных фосфатов щелочных металлов и гафния / С.Г.Самойлов, А.И.Крюкова, Г.Н.Казанцев, Г.Ю.Артемьева // Неорган. материалы. 1992. – Т. 28, № 10-11. – С. 2197-2202.
104. *Сафронов Д.В.* Фазовые переходы и ионный перенос в материалах со структурой NASICON состава $Li_{1+x}Zr_{2-x}In_x(PO_4)_3$ ($x=0-1$) / Д.В.Сафронов [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2009. – Т. 54, № 11. – С. 1776-1782.
105. *Слободюк А.Б.* Исследование строения гидратированных фторофосфатоцирконатов (гафнатов) методом ЯМР / А.Б.Слободюк, Н.А.Диденко, М.М.Годнева // Журн. структур. химии. – 2015. – Т. 56, № 6. – С.1111-1117.
106. *Спектроскопические методы в химии комплексных соединений* / ред. В.М.Вдовенко. – М.-Л.: Химия, 1964. – 268 с.

107. *Справочник химика*. – М.-Л.: Химия, 1964. – Т. 2. – 1168 с.

108. *Стусь Н.В.* Синтез и исследование двойных фосфатов на основе KTiOPO_4 : автореферат дис. ... к.х.н. – Киев: Киевский гос. ун-т им. Т.Г.Шевченко, 1991.

109. *Суханов М.В.* Компьютерное моделирование структуры, синтез и изучение фазообразования молибдатофосфатов $\text{A}_{1-x}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{MoO}_4)$. (A – щелочной металл) / М.В.Суханов [и др.] // Журн. неорганической химии. – 2006. – Т. 51, № 5. – С. 773-779.

110. *Тананаев И.В.* Фосфаты четырехвалентных элементов / И.В.Тананаев [и др.]. – М.: Наука, 1972. – 95 с.

111. *Тихомирова Е.Л.* Синтез гексафтортитаната лития / Е.Л.Тихомирова [и др.] // Журн. прикладной химии. – 2013. – Т. 86, № 6. – С. 888-892.

112. *Ткачев В.В.* Кристаллическая структура гидрата пентафтороцирконата цезия. Кристаллическая структура нового фтороцирконата цезия $\text{Cs}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ / В.В.Ткачев, Р.Л.Давидович, Л.О.Атовмян // Коорд. химия. – 1992. – Т. 18, № 1. – С. 38-47.

113. *Трунов В.К.* Сравнительный анализ строения дигидратов гидроксалатов калия, рубидия и цезия / В.К.Трунов, В.А.Ефремов, Н.Б.Цхельшвили // Журн. структурной химии. – 1990. – Т. 31, № 5. – С. 19-24.

114. *Филаретов А.А.* Гидротермальный синтез и кристаллическая структура Li_2Sc -ортофосфата $\text{Li}_2\text{Sc}[\text{H}(\text{PO}_4)_2]$. Семейство $\text{Li}_2\text{M}^{\text{III}}[\text{H}(\text{PO}_4)_2]$ (M^{III} – Fe, Sc, In) / А.А.Филаретов [и др.] // Журн. неорганической химии. – 2009. – Т. 54, № 11. – С. 1829-1841.

115. *Фомичев В.В.* Колебательные спектры двойных фторидфосфатов / В.В.Фомичев, Г.В.Зиминая, П.Г.Нагорный, Е.В.Проскуракова // Журн. неорганической химии. – 2000. – Т. 45, № 11. – С. 1889-1893.

116. *Черемных В.С.* Время-разрешенная люминесцентная вакуумная ультрафиолетовая спектроскопия кристаллов с комплексным анионом (PO_4) : автореферат дис. ... к.ф.-м.н. – Екатеринбург, 2006. – 21 с.

117. *Черноруков Н.Г.* Кристаллографические характеристики фосфатов и арсенатов четырехвалентных элементов / Н.Г.Черноруков, Е.П.Москвичев, М.И.Жук // Кристаллография. – 1974. – Т. 19, № 5. – С. 1084-1085.

118. *Черноруков Н.Г.* Получение и исследование двойных фосфатов гафния и натрия / Н.Г.Черноруков, М.И.Жук, Е.Н.Великжанина // Журн. неорганической химии. – 1989. – Т. 34, № 7. – С. 1738-1741.

119. *Черноруков Н.Г.* Получение и свойства новых фосфатов и арсенатов гафния / Н.Г.Черноруков, М.И.Жук // Химия и технол. редких, цветных металлов и солей: тез. докл. всесоюз. конф. – Фрунзе, 1986. – С. 168.

120. *Чернышов Б.Н.* Смешанные фторацетидокомплексы титана в водных растворах неорганических кислот / Б.Н.Чернышов [и др.] // Коорд. химия. – 1986. – № 12. – С. 1638-1641.

121. *Чирвинский П.Н.* Избранные труды. Искусственное получение минералов в XIX столетии. – М.: Наука, 1995. – 510 с.

122. *Штеменко А.В.* Строение и спектральные характеристики соединения $(\text{NH}_4)_2[\text{Re}_2(\text{HPO}_4)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / А.В.Штеменко, В.Г.Столяренко, К.В.Домасевич // Журн. неорганической химии. – 2006. – Т. 51, № 7. – С. 1092-1097.

123. *Щелоков И.А.* Синтез, строение и свойства некоторых сложных фосфатов элементов в степенях окисления +2, +3, +4: автореферат дис. ... к.х.н. – Н. Новгород: Изд-во Нижегород. гос. ун-та, 2012. – 25 с.

124. *Ahmamouch R.* Synthesis and properties of copper-hafnium triphosphate $\text{CuHf}_2(\text{PO}_4)_3$ / R.Ahmamouch, S.Arsalane, M.Kacimi, M.Ziyad // Materials Res. Bul. – 1997. – Vol. 32, No 6. – P. 755-761.

125. *Amatucci G.G.* Fluoride based electrode materials for advanced energy storage devices / G.G.Amatucci, N.Pereira // J. Fluorine Chem. – 2007. – Vol. 128, No 4. – P. 243-262.

126. *Benard-Rocherulle P.* Structure analysis of zirconium hydroxide nitrate monohydrates by X-ray powder diffraction / P.Benard-Rocherulle, J.Rius, D.Louër // J. Solid State Chem. – 1997. – Vol. 128. – P. 295-304.

127. *Blasse G.* Luminescent Materials / G.Blasse, B.C.Grabmaier. – Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1994. – 232 p.

128. *Bode H.* Die Kristallstruktur des Kaliumhexafluorozirkonats und Kaliumhexafluorohafnats / H.Bode, G.Teuffer // Acta crystallogr. – 1956. – Vol. 9, No 11. – P. 929-933.

129. *Bode H.* Über Strukturen von Hexafluorozirkonaten und Hexafluorohafnaten / H.Bode, G.Teuffer // Z. anorg. Allgem. Chem. – 1956. – B. 283, Heft 1-6. – S. 18-25.

130. *Bond A.D.* Copper scandium zirconium phosphate: occupancy of the M1 and M2 sites in the temperature range 100-300 K / A.D.Bond, T.E.Warner // *Acta crystallogr.* – 2013. – Vol. 69, No 2. – P. 105-110.

131. *Brunton G.* Refinement of the crystal structure of β_1 -K₂UF₆ // *Acta crystallogr.* 1969. – Vol. 25, No 10. – P. 2163-2164.

132. *Chaudhuri M.K.* Synthesis and characterization of potassium, cesium and ammonium oxotetrafluorotitanates (IV) / M.K.Chaudhuri, B.E.Das // *Indian J. Chem.* – 1988. – Vol. 27A, June. – P. 504-506.

133. *Clearfield A.* On the proton conductor (H₃O)Zr₂(PO₄)₃ / A.Clearfield, B.D.Roberts, M.A.Subvamarian // *Materials Res. Bull.* – 1984. – Vol. 19. – P. 219-226.

134. *Das D.P.* Fe(III) oxidepillared titanium phosphate (TiP). An effective catalyst for deep oxidation of VOCs / D.P.Das, K.M.Parida // *J. Mol. Catal. A. Chem.* – 2007. – Vol. 276. – P. 17-23.

135. *Davidovich R.L.* Stereochemistry of fluoride and mixed fluoride complexes of zirconium and hafnium / R.L.Davidovich, D.V.Marinin, V.Stavila, K.H.Whitmire // *Coordination Chem. Rev.* – 2013. – Vol. 257. – P. 3074-3088.

136. *Feist M.* On sorption and properties of the zirconium phosphate fluoride [(H₂en)_{0.5}][Zr₂(PO₄)₂(HPO₄)F]·H₂O / M.Feist [et al.] // *J. Mater. Chem.* – 1998. – Vol. 8, No 2. – P. 433-438.

137. *Gatta G.D.* Dimensional reduction in zirconium phosphate; from layers to ribbons to chains / G.D.Gatta, S.Masci, R.Vivani // *J. Mater. Chem.* – 2003. – Vol.13. – P.1215-1222.

138. *Gmelins* Handbuch der anorg. Chemie. Titan. Systemnummer 41. – Weinheim: Chemie, GMBH, 1951. – 481 s.

139. *Gmelins* Handbuch der anorg. Chemie. Zirconium. Systemnummer 42. – Weinheim: Chemie, GMBH, 1958. – 448 s.

140. *Gmelins* Handbuch der anorg. Chemie. Hafnium. Systemnummer 43. – Berlin: Chemie, GMBH, 1941. – 62 s.

141. *Grabmaier B.C.* New scintillators for X-ray computed radiography / B.C.Grabmaier, W.Rossner // *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* – 1993. – Vol. 21. – P. 43-45.

142. *Granzin J.* Crystal structure refinement of K₃HfF₇ and the disorder of the heptafluorohafnate complex / J.Granzin, H.Saalfeld // *Z. Kristallogr.* – 1988. – B. 183, No 1-4. – S. 71-76.

143. *Gurvich A.M.* Phosphors for conventional and computed radiography / A.M.Gurvich, M.G.Myakhova, J.Rudiger, V.P.Kavtorova // Nucl. Tracks Radiat. Meas. – 1993. – Vol. 21. – P.29-33.
144. *Harris L.A.* The crystal structures of Na_3ZrF_7 and Na_3HfF_7 // Acta Crystallogr. – 1959. – Vol. 12, No 2. – P. 172.
145. *Hoppe R.* Die Kristallstruktur von K_2ZrF_6 / R.Hoppe, D.Mehlhorn // Z. Anorg Allg. Chem. – 1976. – B. 425, Hf.3. – S. 200-208.
146. *Hursthouse M.B.* Synthesis and structure of a new zirconium phosphate with double-stranded chains / M.B.Hursthouse [et al.] // Russ. Chem. Bull. – 1994. – Vol. 43, No 11. – P. 1787.
147. *Ignatovych M.* Radioluminescent, thermoluminescent and dosimetric properties of X-ray phosphors / M.Ignatovych // Semiconductor Phys. Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2000. – Vol. 3, No 2. – P. 240-243.
148. *Kabbour H.* $\alpha\text{-Na}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$: absolute cationic ordering in NASICON-type phases / H.Kabbour [et al.] // J. Amer. Chem. Soc. – 2011. – Vol. 133, No 31. – P. 11900-11903.
149. *Krilz A.* Glasses in the system $\text{K}_2\text{O-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ close to KTiOPO_4 composition. Part 2: Crystallization behaviour / A.Krilz, J.Erdsack, M.Hotzel, G.Volksch // Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. Part B. – 2010. – Vol. 51, No 3. – P. 150-158.
150. *Lenain G.E.* Structural model for thermal expansion in $\text{MZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ (M – Li, Na, K, Rb, Cs) / G.E.Lenain, H.A.McKinstry, J.Alamo, D.K.Agrawal // J. Mater. Sci. – 1987. – Vol. 22. – P. 17.
151. *Limaye S.Y.* Synthesis, Sintering and thermal expansion of $\text{MZr}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$ (M – Mg, Ca, Sr, Ba) / S.Y.Limaye, D.K.Agrawal, H.A.McKinstry // J. Amer. Ceram. Soc. – 1987. – Vol. 70, No 10. – P. 232-236.
152. *Mansouri I.* Crystal structure of a new oxyfluoride $\text{Tl}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$ / I. Mansouri, D.Avignat // J. Solid State Chem. – 1984. – Vol. 51, No 1. – P. 91-99.
153. *Maslova M.V.* Synthesis, Characterization and Sorption Properties of Amorphous Titanium Phosphate and Silica-modified Titanium Phosphates / M.V.Maslova [et al.] // Inorg. Chem. – 2008. – Vol. 47, No 23. – P. 11351-11360.
154. *Matković B.* Preparation and structural studies of phosphates with common formula $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ (M^{I} – Li, Na, K, Rb, Cs; M^{IV} – Th, U, Zr, Hf) / B.Matković, B.Prodić, M.Šljukić // Bul. Soc. Chim. France. – 1968. – P. 1777.

155. *Miao X.* Study on the Electrochemistry of a $\text{Na}_3[\text{Ti}_2\text{P}_2\text{O}_{10}\text{F}]\cdot x\text{H}_2\text{O}$ -Modified Glassy Carbon Electrode / X.Miao [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – Vol. 113, No 11. – P. 4592-4596.

156. *Motov D.L.* Fluoric, Sulfatic and Fluorosulphatic Compounds of Group IV Elements: Forming and Properties / D.L.Motov, M.M.Godneva. – St. Petersburg: Nauka, 2009. – 308 p.

157. *Motov D.L.* Improvement of the Technology of Iron Removal from Electrolyte Solutions in Nonferrous Metallurgy / D.L.Motov, M.V.Vasekha // *Russian Metallurgy.* 2009. – No 6. – P. 462-468.

158. *Mudrakovskii I.L.* ^{31}P NMR study of I-IV – group polycrystalline phosphates / I.L.Mudrakovskii, V.P.Shmachkova, N.S.Kotsarenko, V.M.Mastikhin // *J. Physics and Chemistry of Solids.* – 1986. – Vol. 47, No 4. – P. 335-339.

159. *Neumann Chr.* Crystal structure of potassium pentafluorozirconate monohydrate $\text{KZrF}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ / Chr.Neumann, H.Saalfeld, E.Gerdau, W.Guse // *Z. Kristallogr.* 1986. – B. 175, No 3/4. – S. 159-164.

160. *Nikl M.* An effect of Zr^{4+} co-doping of $\text{YAP}:\text{Ce}$ scintillator / M.Nikl [et al.] // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research.* – 2002. – A. 486. – P. 250-253.

161. *Novack B.* Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment / B.Novack, T.D.Bucheli // *Environ. Pollut.* – 2007. – Vol. 150, No 1. – P. 5-22.

162. *Ogorodnyk I.V.* Synthesis, structure and magnetic properties of new phosphates $\text{K}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{K}_2\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ with the langbeinite structure / I.V.Ogorodnyk [et al.] // *J. Solid State Chem.* – 2006. – Vol. 179, No 11. – P. 3461-3466.

163. *Orlova A.* Ultralow thermal expansion in the Cs–Ln–Zr and M–Hf phosphates (Ln – Pr, Sm, Gd; M – Na, K, Rb, Cs) / A.Orlova, G.Kazantsev, S.Samoilov // *High Temperatures-High Pressures.* – 1999. – Vol. 31, No 1. – P. 105-111.

164. *Parida K.M.* A comparative study on textural characterization: cation-exchange and sorption properties of crystalline zirconium (IV), tin (IV), and titanium (IV) phosphates / K.M.Parida, B.R.Sahu, D.P.Das // *J. Colloid. Interface Sci.* – 2004. – Vol. 270, No 2. – P. 436-445.

165. *Pena A.* Yb^{3+} spectroscopy in (Nb or Ta): RbTiOPO_4 single crystals for laser applications / A.Pena [et al.] // *Optics Express.* – 2007. – Vol. 15, No 22. – P. 14580-14590.

166. *Robbins G.D.* Phase Equilibria in the System CsF-ZrF₄ / G.D.Robbins, R.E.Thoma, H.Insley // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1965. – Vol. 27. – P. 559-568.
167. *Serre C.* Hydrothermal synthesis and *ab initio* structural approach of two new layered oxyfluorinated titanium(IV) phosphates: Ti₂(PO₄)₂F₄, N₂C₂H₁₀ (MIL-6₂) and Ti₂(PO₄)₂F₄, N₂C₃H₁₂, H₂O (MIL-6₃) / C.Serre, N.Guillou, G.Frey // *J. Mater. Chem.* – 1999. – Vol. 9. – P. 579.
168. *Serre C.* Hydrothermal synthesis and *ab initio* structure determination from powder data of a new three-dimensional mixedvalence oxyfluorinated titanium phosphate with an open structure: Ti^{III}Ti^{IV}F(PO₄)₂·2H₂O or MIL-15 / C.Serre, N.Guillou, G.Frey // *J. Mater. Chem.* – 1999. – Vol. 9. – P. 1185.
169. *Serre C.* Synthesis and Characterization of Mesosstructured Titanium(IV) Fluorophosphates with a Semi-Crystalline Inorganic Framework / C.Serre [et al.] // *Chem. Mater.* – 2002. – Vol. 14, No 1. – P. 180-188.
170. The Powder Diffraction File. International Centre for Diffraction Data.
171. *Troup J.M.* On the Mechanism of Ion Exchange in Zirconium Phosphates. 20. Refinement of the Crystal Structure of α-Zirconium Phosphate / J.M.Troup, A.Clearfield // *Inorg. Chem.* – 1977. – Vol. 16, No 12. – P. 3311.
172. *Turner G.L.* Structure and cation effects on phosphorus 31 NMR chemical-shift anisotropies of anisotropies of ortophosphates / G.L.Turner, K.A.Smith, R.J.Kirkpatrick, E.Oldfieldt // *J. Magnetic Resonance.* – 1986. – Vol. 70. – P. 408-415.
173. *Vivani R.* New advances in zirconium phosphate and phosphonate chemistry: Structural archetypes / R.Vivani, G.Alberti, F.Costantino, M.Nocchetti // *Microporous and Mesoporous Materials.* – 2008. – Vol. 107. – P. 58.
174. *Wells H.L.* Double fluorides of cesium and zirconium / H.L.Wells, H.W.Foote // *Am. J. Sci.* – 1896. – Vol. 1. – P. 18-20.
175. *Wloka M.* New Zirconium Phosphate Fluorides-Hydrothermal Synthesis and Crystal Structures / M.Wloka, S.I.Troyanov, E.Kemnitz // *J. Solid State Chem.* – 1998. – Vol. 135. – P. 293-301.
176. *Wloka M.* Synthesis and Crystal Structures of Zirconium Phosphate Fluorides with New 2D and 3D Structure Types / M.Wloka, S.I.Troyanov, E.Kemnitz // *J. Solid State Chem.* – 2000. – Vol. 149. – P. 21-27.

177. *Yang S.* Oxyfluorotitanophosphate Cluster $[\text{Ti}_{10}\text{P}_4\text{O}_{16}\text{F}_{44}]^{16-}$: Synthesis and Characterization of $\text{K}_{16}[\text{Ti}_{10}\text{P}_4\text{O}_{16}\text{F}_{44}]$ / S.Yang [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2008. – Vol. 47. – P. 1414-1416.

178. *Yang S.* Synthesis and Characterization of a Fluorotitanophosphate $(\text{NH}_4)_{0.16}\text{K}_{1.84}[\text{Ti}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_2(\text{PO}_3\text{OH})]$ with a Unique Lamella Framework / S.Yang [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2009. – Vol. 48. – P. 5449-5453.

179. *Yang S.* Synthesis and Structural Characterization of a Series of One-Dimensional Fluorotitanophosphates $(\text{NH}_4)_x\text{K}_{4-x}[\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_4\text{F}_9]$ ($x=0, 0.70, 1.00, 1.25$) / S.Yang [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2007. – Vol. 46, No 26. – P. 11431-11436.

180. *Yong Y.* Гидротермальный синтез и характеристика $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ / Y.Yong, P.Wengin // *Mater. Sci. Lett.* – 1990. – 9(12). – P. 1392-1397.

181. *Youngman R.E.* A high resolution ^{19}F NMR spectroscopic study of barium fluorozirconate glasses and related crystals / R.E.Youngman, S.Sen // *Solid State Nuclear Magnetic Resonance.* – 2005. – Vol. 27. – P. 77-89.

182. *Yunlong Fu.* Hydrothermal Synthesis and Structural Characterization of Two New Three-Dimensional Oxyfluorinated Titanium Phosphates $\text{Ti}_4(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4\text{F}_2 \cdot \text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ti}_4(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4\text{F}_2 \cdot \text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ / Fu Yunlong [et al.] // *J. Solid State Chem.* – 2001. – Vol. 162. – P. 96-102.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Фазообразование в системах $\text{MeOA}_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-MF(HF)-H}_2\text{O}$ (M – Na, K, Rb, Cs; A – NO_3^- , Cl^-)

Таблица III. Фазообразование по разрезам систем $\text{TiOCl}_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-MF(HF)-H}_2\text{O}$ (M – K, Rb, Cs)

Исходный раствор, TiO_2 , мас.%	M^+/Ti , м.о.	$\text{PO}_4^{3-}/\text{Ti}$, м.о.	K	Rb	Cs
1	2	3	4	5	6
152	7	2*	1.5	В исходном растворе м.о. F/Ti=2 $\text{K}_3\text{Ti}_4\text{O(OH)F}_7(\text{PO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - -	
	6	3	1.5	В исходном растворе м.о. F/Ti=3 $\text{K}_2\text{TiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_{2.5}\text{F}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - -	
	15	3	1.5	фаза x**, KCl, $\text{K}_2\text{TiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - -	
	5	4	1.5	- Rb_2TiF_6 , фаза x** -	
	13	4	1.5	$\text{K}_2\text{TiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{Ti}_4\text{O(OH)F}_7(\text{PO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - -	
	15	4	1.5	$\text{K}_2\text{TiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, фаза x - -	
	2	3	4	$\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_{2.5}\text{F}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - -	

Таблица III (окончание)

1	2	3	4	5	6
3	3	4	-	Rb ₂ TiF ₆ , фаза x	Cs ₂ TiF ₆ , Cs ₂ Ti ₃ O ₂ F ₇ PO ₄ ·6H ₂ O
2	4	4	фаза x, K ₂ TiF ₆ ·H ₂ O	-	-
3	3	10	K ₂ Ti ₂ O _{2.5} F ₂ PO ₄ ·2H ₂ O	-	-
6	1	0.5	K ₂ TiF ₆ ·H ₂ O, K ₃ Ti ₄ O(OH)F ₇ (PO ₄) ₃ ·5H ₂ O	-	-
6	1	1.5	K ₃ Ti ₄ O(OH)F ₇ (PO ₄) ₃ ·5H ₂ O	-	-
11	1	1.5	K ₂ Ti ₂ O _{2.5} F ₂ PO ₄ ·2H ₂ O, KCl	-	-
17	1	1.5	M ₂ TiF ₆ , K ₂ TiF ₆ ·H ₂ O	-	-
3	1	4	K ₂ Ti ₂ O _{2.5} F ₂ PO ₄ ·2H ₂ O	-	-
В исходном растворе м.о. F/Ti=4					
5	4	1.5	-	-	Cs ₂ TiF ₆ , Cs ₂ Ti ₃ O ₂ F ₇ PO ₄ ·6H ₂ O
4	1	1.5	-	-	CsTi ₃ O ₃ F ₄ PO ₄ ·3H ₂ O
8	1	1.5	K ₂ Ti ₂ O _{2.5} F ₂ PO ₄ ·2H ₂ O	Rb ₂ TiF ₆ , фаза x	-
3	1	4	-	Rb ₂ TiF ₆ , фаза x	Cs ₂ TiF ₆ , CsTi ₃ O ₃ F ₄ PO ₄ ·3H ₂ O

Примечание. Здесь и далее прочерки означают отсутствие данных. Содержание MeO₂ в исходном растворе и м.о. округлены до целых чисел.

* Добавлена HNO₃ до м.о. HNO₃/Ti=2.

** Фаза не установленного состава.

Таблица П2. Фазообразование в системах $ZrO(NO_3)_2-H_3PO_4-MF-H_2O$ (M – Na, K, Rb, Cs)
Разрезы $PO_4^{3-}/Zr=0.5$

Исходный раствор, ZrO_2 , мас.%	Na	K	Rb	Cs
1	2	3	4	5
В исходном растворе м.о. F/Zr=1				
2	-	-	$Zr_3OF_3(PO_4)_2NO_3 \cdot nH_2O$, $RbZr_3OF_3(PO_4)_2(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$	-
5	-	$K_4Zr_4O_{2.5}F_8(HPO_4)_2(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, K_2ZrF_6	$Zr_3OF_3(PO_4)_2NO_3 \cdot nH_2O$, $RbZr_3OF_3(PO_4)_2(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$	$CsZr_3O_{1.25}F_4(PO_4)_2(NO_3)_{0.5} \cdot 4.5H_2O$, $Zr_3O_4(PO_4)_{1.33} \cdot 6H_2O$,
10	-	$K_2Zr_3O_3F_2(HPO_4)_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$, фаза x*	$RbZr_3OF_3(PO_4)_2(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$	-
15	-	$KZr_3O_{1.5}F_3(HPO_4)_2(NO_3)_3 \cdot 2H_2O$, KNO_3		
В исходном растворе м.о. F/Zr=2				
2	фаза x	-	-	$CsZr_3O_{1.25}F_4(PO_4)_2(NO_3)_{0.5} \cdot 4.5H_2O$
5	-	$K_4Zr_4O_{2.5}F_8(HPO_4)_2(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	$RbZr_3OF_3(PO_4)_2(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$, фаза x	$CsZr_3O_{1.25}F_4(PO_4)_2(NO_3)_{0.5} \cdot 4.5H_2O$ $Zr_3O_4(PO_4)_{1.33} \cdot 6H_2O$, $CsZrOF_3 \cdot H_2O$
10	-	фаза x	-	$CsNO_3$, $CsZrF_2PO_4 \cdot H_2O^*$
14	-	-	-	$CsNO_3$, Ам

154

Таблица П2 (окончание)

1	2	3	4	5
В исходном растворе м.о. F/Zr=3				
2	-	-	-	Cs ₂ Zr ₃ F ₂ (PO ₄) ₄ ·4.5H ₂ O, Cs ₂ Zr ₃ O ₂ F ₄ (PO ₄) ₂ ·3H ₂ O
2.2	-	-	-	CsZrF ₂ PO ₄ ·H ₂ O
5	-	-	MeF ₄ ·Rb(PO ₄) _{0.33} ·RbNO ₃ , Rb ₂ Zr ₃ OF ₆ (PO ₄) ₂ ·2H ₂ O	CsZrF ₂ PO ₄ ·H ₂ O, Cs ₂ Zr ₃ F ₂ (PO ₄) ₄ ·4.5H ₂ O
10	-	-	MeF ₄ ·Rb(PO ₄) _{0.33} ·RbNO ₃ , фаза x, Rb ₂ Zr ₃ OF ₆ (PO ₄) ₂ ·2H ₂ O	CsNO ₃ , CsZrOF ₃ ·H ₂ O
12	-	K ₂ ZrF ₆ , KMe ₂ F ₃ (PO ₄) ₂ ·2H ₂ O, KNO ₃	-	-
14	-	-	-	CsNO ₃ , Ам, Cs ₂ ZrF ₆ , CsZrOF ₃ ·H ₂ O
В исходном растворе м.о. F/Zr=4				
2	-	-	Rb ₂ Zr ₃ OF ₆ (PO ₄) ₂ ·2H ₂ O, фаза x	Ам, фаза x
5	-	-	MeF ₄ ·Rb(PO ₄) _{0.33} ·RbNO ₃ , фаза x, Rb ₂ Zr ₃ OF ₆ (PO ₄) ₂ ·2H ₂ O	Ам, Cs ₂ ZrF ₆ , Cs ₂ Zr ₃ OF ₆ (PO ₄) ₂ ·3H ₂ O
10	-	-	MeF ₄ ·Rb(PO ₄) _{0.33} ·RbNO ₃ кр, Rb ₂ Zr ₃ OF ₆ (PO ₄) ₂ ·2H ₂ O	Ам, фаза x, Cs ₂ Zr ₃ OF ₆ (PO ₄) ₂ ·3H ₂ O, CsNO ₃
23	-	K ₃ ZrF ₇ , K ₂ ZrF ₆	-	-
В исходном растворе м.о. F/Zr=5				
2	-	-	-	Cs ₂ Zr ₃ O ₂ F ₄ (PO ₄) ₂ ·3H ₂ O
5	-	-	MeF ₄ ·Rb(PO ₄) _{0.33} ·RbNO ₃ кр	Cs ₂ ZrF ₆ , Cs ₃ Zr ₃ O _{1.5} F ₆ (PO ₄) ₂ ·3H ₂ O, CsNO ₃
6	-	фаза x, K ₃ ZrF ₇ , K ₂ ZrF ₆	-	-
14	-	-	-	Cs ₂ ZrF ₆ , CsNO ₃
<p>Примечание. Ам – аморфная фаза, кр – крупные кристаллы.</p> <p>*Содержание незначительно.</p>				

Таблица ПЗ. Фазообразование в системах $ZrO(NO_3)_2-H_3PO_4-MF-H_2O$ (M – Na, K, Rb, Cs). Разрезы $PO_4^{3-}/Zr=1-2$

Исходный раствор, ZrO_2 , мас. %	Na	K	Rb	Cs	
156	2	$Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$, $NaH_2Zr_3F_3(PO_4)_4 \cdot 3H_2O$	В исходном растворе м.о. F/Zr=2		
	5		-	$Rb_3H_3Zr_3F_3(PO_4)_5$	$CsH_2Zr_2F_2(PO_4)_3 \cdot 2H_2O$
	5	$Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$, $NaMe_2F_6PO_4 \cdot 4H_2O$	$K_3H_3Zr_3F_3(PO_4)_5$	$Rb_3H_3Zr_3F_3(PO_4)_5$	-
	2	$NaH_2Zr_3F_3(PO_4)_4 \cdot 3H_2O$, $Na_7Zr_6F_{31} \cdot 12H_2O$, $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$	В исходном растворе м.о. F/Zr=3		
	5		-	-	-
	5	-	$K_3H_3Zr_3F_3(PO_4)_5$	$Rb_3H_3Zr_3F_3(PO_4)_5$	$\beta-CsZrF_2PO_4 \cdot 0.5H_2O$, фаза y
	2	-	В исходном растворе м.о. F/Zr=4		
	5	-	-	$Rb_3H_3Zr_3F_3(PO_4)_5$ $RbZr_3F_4(PO_4)_3 \cdot 1.5H_2O$, $RbNO_3$	$\alpha-CsZrF_2PO_4 \cdot 0.5H_2O$, $\beta-CsZrF_2PO_4 \cdot 0.5H_2O$, $CsNO_3$
	2	-	В исходном растворе м.о. F/Zr=5		
	5	-	-	$RbMeF_2PO_4 \cdot 0.5H_2O$	$\alpha-CsZrF_2PO_4 \cdot 0.5H_2O$
	5	-	$K_3H_3Zr_3F_3(PO_4)_5$, K_2ZrF_6	-	Cs_2ZrF_6 , $\alpha-CsZrF_2PO_4 \cdot 0.5H_2O$
	10	-	K_2ZrF_6 , $K_3H_3Zr_3F_3(PO_4)_5$	-	-
	10-11	$Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$, $\beta-Na_5Zr_2F_{13}$	В исходном растворе м.о. F/Zr=6		
			K_2ZrF_6 , K_3ZrF_7 , фосфатонитрат (фаза x)	-	-

Таблица П4. Фазообразование в системах $ZrO(NO_3)_2-H_3PO_4-HF-MF-H_2O$ (M – Na, K, Rb, Cs).
Разрез $M/Zr=1$, $PO_4^{3-}/Zr=0.5$

Исходный раствор, ZrO_2 , мас.%	Na	K	Rb	Cs
		В исходном растворе м.о. $F/Zr=2$		
4	-	фаза x	-	-
5	фаза x	-	-	-
14	фаза x , $NaZr_2F_6PO_4 \cdot 4H_2O$	-	-	-
		В исходном растворе м.о. $F/Zr=3$		
2	-	-	-	$CsH_2Zr_2F_2(PO_4)_3 \cdot 2H_2O$, фаза x
5	$NaZr_2F_6PO_4 \cdot 4H_2O$	$KZrF_5 \cdot H_2O$, K_2ZrF_6 , фаза x , $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$	-	-
13	$NaZr_2F_6PO_4 \cdot 4H_2O$	-	-	-
14	$NaZr_2F_6PO_4 \cdot 4H_2O$	-	-	$CsZr_2F_6PO_4 \cdot 4H_2O$
16	-	$KZrF_5 \cdot H_2O$, $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$	-	-
		В исходном растворе м.о. $F/Zr=4$		
5	$Na_7Zr_6F_{31} \cdot 12H_2O$, $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$,	-	-	β - $CsZrF_2PO_4 \cdot H_2O$
14	$Na_7Zr_6F_{31} \cdot 12H_2O$, $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$,	-	-	-
16	-	δ - $KZrF_5$	-	-
		В исходном растворе м.о. $F/Zr=5$		
5	-	$KZrF_5 \cdot H_2O$	-	$Cs_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$
11	-	$KZrF_5 \cdot H_2O$	-	-

Таблица П5. Фазообразование в системах $ZrO(NO_3)_2-H_3PO_4-HF-MF-H_2O$ (M – Na, K, Rb, Cs).
Разрез $M/Zr=1$, $PO_4^{3-}/Zr=1.5$

Исходный раствор, ZrO_2 , мас. %	Na	K	Rb	Cs
	В исходном растворе м.о. $F/Zr=2$			
2	$Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$	-	-	-
4	$Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$	-	-	-
5	$Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$	$K_3H_3Zr_3F_3(PO_4)_5$	-	$CsHZr_2F_2(PO_4)_{2.66} \cdot nH_2O$, примесь
	В исходном растворе м.о. $F/Zr=3$			
2	-	-	-	$CsH_2Zr_2F_2(PO_4)_3 \cdot 2H_2O$, примесь
5	-	-	-	$CsHZrF_3PO_4$, $Cs_{0.70}ZrF(PO_4)_{1.23} \cdot nH_2O$
9	-	$KZrF_5 \cdot H_2O$, $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$	-	-
	В исходном растворе м.о. $F/Zr=4$			
2	-	-	-	$CsH_2Zr_2F_2(PO_4)_3 \cdot 2H_2O$, примесь
5	-	$KZrF_5 \cdot H_2O$, $K_3H_3Zr_3F_3(PO_4)_5$	-	-

Рентгенометрические характеристики

Таблица П6. Рентгенометрические характеристики
фторофосфатотитанатов [45]

Смесь фаз $K_2TiF_6 \cdot H_2O$,				$K_2Ti_2O_{2.5}F_2PO_4 \times$		Смесь фаз $K_2TiF_6 \cdot H_2O$, K_2TiF_6 , KCl , $KTiF_2PO_4 \cdot H_2O$		Rb_2TiF_6 , фаза X (с Rb)	
фаза III		фаза IV		$\times 2H_2O$		O			
$d, \text{Å}$	I/I_0	$d, \text{Å}$	I/I_0	$d, \text{Å}$	I/I_0	$d, \text{Å}$	I/I_0	$d, \text{Å}$	I/I_0
9.7	100	10.0	35	6.90	84	9.20	13	3.51* ⁴	100
4.85* ²	28	9.10* ²	31	6.10	9	9.0* ²	14	3.27	37
3.85	43	5.75* ²	24	5.20	18	7.80	71	2.96* ⁴	48
3.35* ²	60	5.35* ²	15	4.25	20	5.75* ²	9	2.87	13
3.24* ²	76	4.80* ²	25	3.48	17	5.35* ²	8	2.73	8
3.20* ²	31	4.47* ²	32	3.25	11	4.80* ²	15	2.56* ⁴	8
3.02* ²	33	4.30 * ²	100	3.06	100	4.46* ²	19	2.49	9
2.61	29	3.28 * ²	82	2.72	15	4.34* ²	23	2.39* ⁴	22
2.51* ²	41	3.18	67	2.65	11	4.30* ²	22	2.26* ⁴	88
2.42* ²	36	3.04* ²	89	2.41	12	3.83	30	2.16* ⁴	31
2.25* ²	43	2.90 * ²	40	2.32	12	3.36* ^{1,2}	19	2.03	8
2.15* ²	31	2.24* ²	40	2.23	15	3.14* ³	100	1.801 * ⁴	22
2.10* ²	57	2.16* ²	56	1.570	16	3.10* ²	96	1.754* ⁴	18
1.935 * ²	45	2.14	78			3.06* ²	81	1.712	13
1.775	31	2.13 * ²	76			2.93* ²	38	1.596* ⁴	9
1.677* ²	31	1.804	27			2.76	13	1.507* ⁴	20
1.505	34	1.780	33			2.40* ²	15	1.476* ⁴	12
		1.730	20			2.21* ³	29	1.363* ⁴	8
		1.710	20			2.17* ^{1,2}	42		
		1.675* ²	22			2.075* ³	13		
						2.03* ²	13		
						1.990	32		
						1.940* ²	18		
						1.750	17		
						1.577	33		
						1.553	14		

Примечание. Полужирным шрифтом отмечены линии фаз неустановленного состава.

*¹Линии K_2TiF_6 [65].

*²Линии $K_2TiF_6 \cdot H_2O$ [65].

*³Линии KCl [170, карта 4-587].

*⁴Линии Rb_2TiF_6 [65].

Таблица П7. Рентгенометрические характеристики оксофосфата циркония $Zr_3O_4(PO_4)_{1.33} \cdot 6H_2O$ [49]

$d, \text{Å}$	I/I_0	$d, \text{Å}$	I/I_0
9.6	21	3.26	100
7.9	17	3.17*	40
6.9	17	3.09	30
4.95	16	2.96	27
4.70	17	2.57*	13
4.48*	24	2.50	17
4.02	56	2.28	29
3.73	27	1.990*	29
3.67	25	1.850	17
3.55	19	1.821	17

*Линии $CsNO_3$.

Таблица П8. Рентгенометрические характеристики ФФЦН [52]

Фаза x		Фаза y		$NaH_2Zr_3F_3(PO_4)_4 \cdot 3H_2O$		Фазы z, $\beta-Na_5Zr_2F_{13}$, Na_3ZrF_7			
$d, \text{Å}$	I/I_0	$d, \text{Å}$	I/I_0	$d, \text{Å}$	I/I_0	$d, \text{Å}$	I/I_0	$d, \text{Å}$	I/I_0
8.05	39	9.40	9	6.80	100	10.6	15	2.66* ²	5
6.50	25	8.90	9	5.7	6	6.90	11	2.62* ²	5
3.29	100	7.30	17	4.75	7	6.55	15	2.48* ¹	6
3.24	97	7.10	24	4.40	11	5.75* ¹	19	2.41* ¹	6
2.07	26	6.05	22	3.75	8	5.60	21	2.37* ²	4
1.985	21	5.65	20	3.45	17	5.50	23	2.32* ²	5
1.945	22	4.24	29	3.27	36	5.30* ²	30	2.301	5
1.890	16	3.63	14	3.06	9	4.96* ¹	47	2.16* ²	9
1.774	14	3.47	43	2.96	17	4.74* ²	17	2.11	14
1.756	14	3.36	24	2.87	8	4.46* ¹	15	2.09* ²	13
1.674	21	3.23	100	2.37	7	4.20* ¹	46	1.982	27
1.650	22	2.88	17	2.32	8	3.76* ²	5	1.895* ^{1,2}	83
1.574	13	2.70	18	2.305	16	3.71	5	1.850* ¹	28
1.505	21	2.56	19	2.20	7	3.61* ¹	8	1.810	13
		2.36	14	2.15	5	3.49	9	1.770* ²	6
		2.24	11	2.05	9	3.29* ¹	14	1.666* ¹	12
		2.10	19	1.815	15	3.09* ^{1,2}	100	1.644* ¹	20
		2.03	18	1.728	8	2.99* ¹	28	1.610* ²	28
		1.920	29	1.533	6	2.93* ^{1,2}	8	1.464* ²	6
		1.630	24			2.84* ¹	9	1.425* ²	9

Примечание. Полужирным отмечены линии фазы неустановленного состава.
*¹ Линии $\beta-Na_5Zr_2F_{13}$ (170, карта 17-939).
*² Линии Na_3ZrF_7 (170, карта 12-562).

Таблица П9. Рентгенометрические характеристики фазы $\text{NaZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и продуктов ее прокаливания [52]

20°C*		470°C		580°C		990°C (ДТА)		1000°C (ПТ)	
d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀
7.33	100	7.40* ¹	35	7.50* ¹	13	6.35* ⁴	38	7.40* ⁶	12
6.20	46	6.90* ¹	8	6.40* ²	9	5.01* ³	53	5.05* ³	11
5.86	20	6.30* ²	7	5.90	31	4.74* ⁵	10	4.55* ⁴	12
5.79	34	5.70* ²	23	5.50	25	4.55* ⁴	53	4.43* ⁴	14
4.54	10	5.00* ¹	19	5.10* ¹	13	4.40* ⁴	86	3.90* ^{4,6}	11
3.87	9	4.53* ²	22	4.80	3	3.80* ^{4,5}	68	3.81* ⁴	11
3.66	9	4.37* ¹	86	4.58* ⁴	32	3.67* ³	20	3.70* ³	22
3.49	78	4.25* ²	83	4.45* ⁴	84	3.64* ³	23	3.65* ³	22
3.42	9	4.00* ¹	100	4.30* ¹	74	3.16* ³	92	3.34	10
3.29	2	3.78* ²	20	4.03* ¹	76	3.07* ⁵	11	3.16* ^{3,4}	100
3.15	27	3.70* ¹	10	3.80* ⁴	50	2.86* ^{3,4}	100	2.84* ^{3,4,6}	100
3.09	14	3.42* ¹	49	3.70* ^{1,3}	21	2.62* ^{3,4}	37	2.62* ^{3,6}	39
2.97	2	3.34* ²	31	3.45* ¹	54	2.54* ^{3,4}	84	2.53* ^{3,4}	30
2.89	21	3.27* ^{1,2}	30	3.38	31	2.34* ³	6	2.33* ³	11
2.85	30	3.12* ^{1,2}	97	3.26* ¹	7	2.27* ⁴	11	2.20* ³	30
2.69	10	2.94	13	3.15* ^{3,2}	100	2.21* ^{3,4}	27	2.18* ³	30
2.66	6	2.86* ^{1,2}	33	3.02	3	2.19* ^{3,4}	18	2.01* ^{3,4}	14
2.59	12	2.82	24	2.97	17	2.10* ⁴	34	1.984* ³	15
2.52	8	2.72* ¹	36	2.85* ^{3,4}	64	2.03* ^{3,4}	34	1.940* ⁶	10
2.495	8	2.65* ¹	19	2.74* ¹	26	1.976* ⁴	20	1.844* ³	29
2.44	12	2.59* ¹	30	2.68* ⁴	18	1.900* ⁴	27	1.814* ³	43
2.39	12	2.55* ²	36	2.60* ³	44	1.875* ⁴	9	1.785* ³	17
2.36	16	2.33* ¹	9	2.55* ^{3,4}	40	1.845* ³	24	1.690* ³	25
2.32	7	2.20* ¹	9	2.34	12	1.817* ³	28	1.650* ³	28
2.26	7	2.10* ¹	19	2.29* ⁴	4	1.802* ³	29	1.607* ³	15
2.25	9	2.04* ¹	21	2.21* ^{1,3,4}	16	1.780* ⁴	30	1.585* ³	15
2.20	3	2.005* ¹	30	2.15* ⁴	3	1.694* ^{3,4}	31	1.560* ³	7
2.15	6	1.950* ¹	17	2.11* ^{1,4}	17	1.660* ^{3,4}	33	1.537* ³	24
2.11	2	1.913* ¹	99	2.06* ⁴	9	1.643* ³	16	1.495* ³	11
2.030	23	1.855* ¹	27	2.01* ^{1,4}	32	1.612* ³	30	1.475* ³	15
1.992	2	1.813* ¹	14	1.960* ^{1,4}	7	1.585* ⁴	22	1.414* ³	14
1.984	3	1.784* ¹	14	1.916* ^{1,4}	64	1.547* ⁴	49		
1.954	13	1.752	19	1.877	18	1.521* ⁴	16		
1.927	16	1.734* ¹	30	1.856* ^{1,3}	33	1.492* ⁴	14		
1.916	30	1.678* ¹	19	1.816* ^{1,3}	24	1.477* ⁴	47		
1.887	16	1.637* ¹	61	1.803* ¹	16	1.416* ⁴	17		
1.863	16	1.566* ¹	18	1.790* ^{1,4}	16	1.395* ⁴	14		
1.830	18	1.552	17	1.763	18	1.360* ⁴	7		
1.796	10	1.536	11	1.743	18	1.332* ⁴	6		
1.775	11	1.428* ¹	13	1.715	4	1.320* ⁴	10		
1.755	18	1.382* ¹	10	1.686* ¹	18	1.310* ⁴	8		
1.746	17	1.358* ¹	25	1.660* ⁴	18	1.300	7		

Примечание. Полу жирным отмечены линии фаз неуставленного состава.
 *Запись со скоростью движения счетчика 0.25 °C/мин с внутренним Si-стандартом.
¹ Линии $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ [170, карта 47-8933].
² Линии $\text{NaZr}_5(\text{PO}_4)_7$ [170, карта 48-147].
³ Линии ZrO_2 [170, карта 36-420].
⁴ $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ [170, карты 33-1312, 1-71-959].
⁵ Na_3ZrF_7 [170, карта 12-562].
⁶ $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ [170, карта 37-110].

Таблица П10. Рентгенометрические характеристики ФФЦК [56]

K ₃ H ₃ Zr ₃ F ₃ (PO ₄) ₅ *				Смесь KZr ₂ F ₃ (PO ₄) ₂ ·2H ₂ O и KNO ₃		Смесь K ₂ ZrF ₆ , K ₃ ZrF ₇ и фосфатонитрата			
d, Å	//I ₀	d, Å	//I ₀	d, Å	//I ₀	d, Å	//I ₀	d, Å	//I ₀
8.11	42	2.079	7	7.6	10	10.0	21	1.737* ²	12
6.20	10	2.057	7	7.2* ¹	8	5.70* ²	98	1.729* ³	13
6.11	10	2.029	19	6.4	25	5.20* ³	25	1.720	16
6.03	10	2.009	8	5.60	5	4.49* ³	17	1.656	5
5.49	45	1.973	4	5.20	11	4.41* ²	34	1.641	22
5.05	8	1.9525	5	4.85	17	4.40* ²	36	1.607	12
5.00	31	1.9297	9	4.64* ¹	23	4.06	6	1.585* ³	24
4.58	18	1.8908	19	4.05	8	3.80	19	1.544* ²	24
4.46	53	1.8405	32	3.75* ¹	55	3.60	4	1.517	3
4.39	15	1.8154	14	3.52* ¹	33	3.50* ²	5	1.490	6
4.30	14	1.7859	9	3.24	100	3.30* ²	100	1.474	5
4.05	30	1.7173	6	3.01* ¹	30	3.19* ³	89	1.442	6
3.88	21	1.7072	13	2.86	10	2.99* ²	68	1.430	8
3.78	27	1.6848	9	2.80	13	2.90	24	1.420* ³	7
3.67	24	1.6592	16	2.76* ¹	13	2.86	12	1.390	5
3.58	6	1.6208	12	2.63* ¹	36	2.77	4	1.370	3
3.44	5	1.5925	8	2.33* ¹	8	2.71* ³	4	1.350	8
3.37	16	1.5715	4	2.19* ¹	29	2.64	12	1.320	7
3.25	11	1.5594	7	2.15* ¹	22	2.50	5	1.312	9
3.193	3	1.5380	7	2.10	17	2.40* ²	9	1.300	6
3.096	100	1.5283	6	2.05* ¹	30	2.38* ²	8	1.286* ²	8
3.043	48	1.4934	8	2.01	24	2.34	3		
2.953	8	1.4811	7	1.940* ¹	24	2.25* ³	23		
2.887	27	1.4690	4	1.915	26	2.205* ²	45		
2.826	9	1.4493	4	1.824	9	2.20* ²	39		
2.704	35	1.4316	4	1.775	8	2.15* ²	49		
2.514	14	1.4231	4	1.735	7	2.10	2		
2.435	8	1.4095	9	1.705* ¹	8	2.06* ^{2,3}	59		
2.372	12	1.3843	3	1.684* ¹	9	2.01* ³	7		
2.292	15	1.3753	3	1.645	17	1.956	6		
2.236	16	1.3505	8	1.620	12	1.896* ²	65		
2.121	5	1.3379	6	1.576* ¹	10	1.835* ^{2,3}	57		
2.104	7	1.3224	2	1.520* ¹	15	1.800 ²	18		

Примечание. Полужирным отмечены линии фосфатонитрата.
*Запись со скоростью движения счетчика 0.25 °С/мин с внутренним Si-стандартом.
*¹ Линии α-KNO₃ [170, карта 4-9-3532].
*² Линии K₂ZrF₆ [170, карта 16-329].
*³ Линии K₃ZrF₇ [170, карта 10-372].

**Таблица III. Рентгенометрические характеристики
фторофосфатоцирконатов рубидия [34]**

RbZrF ₂ PO ₄ ·0.5H ₂ O		Rb ₃ H ₃ Zr ₃ F ₃ (PO ₄) ₅ * ¹				RbZr ₃ F ₄ (PO ₄) ₅ ·1.5H ₂ O	
<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀
9.1	26	8.32	3	2.026	6	9.0	13
8.4	9	7.69	1	1.9856	2	7.0	15
5.25	24	5.85	1	1.9636	4	5.70	14
4.59	35	5.56	18	1.9552	4	5.50	26
4.43	45	4.52	9	1.9481	3	5.00	14
3.80	16	4.41	8	1.9251	3	4.50	65
3.71	12	4.35	3	1.9083	7	4.10	31
3.37	40	4.14	3	1.8754	12	3.93	30
3.29	100	4.08	6	1.8560	9	3.60* ²	82
3.02	17	3.909	16	1.8412	1	3.42	32
2.90	11	3.852	20	1.8260	1	3.19	100
2.82	20	3.714	6	1.7964	2	2.97	19
2.44	9	3.616	10	1.7643	2	2.91	24
2.33	7	3.474	3	1.7391	6	2.78* ²	16
2.21	12	3.409	11	1.6990	8	2.61	31
2.15	10	3.164	40	1.6946	8	2.50	11
2.08	11	3.106	100	1.6712	4	2.34* ²	15
1.960	13	3.002	6	1.6628	4	2.25	24
1.770	7	2.966	1	1.6510	6	2.18	13
1.680	8	2.901	12	1.6104	3	2.10	9
1.600	10	2.860	11	1.5875	6	2.01	28
1.506	7	2.769	18	1.5584	2	1.913	23
		2.754	18	1.5464	6	1.875	20
		2.714	6	1.5267	6	1.848	19
		2.695	5	1.5010	4	1.790	21
		2.652	1	1.4811	1	1.745	14
		2.645	1	1.4750	2	1.700	25
		2.540	8	1.4535	2	1.650	16
		2.499	1	1.4503	2	1.642	14
		2.466	1	1.4298	4	1.594	15
		2.401	2	1.4181	2	1.554	12
		2.377	1	1.4015	2	1.530	12
		2.337	5	1.3978	2		
		2.291	8	1.3913	2		
		2.251	6	1.3871	1		
		2.224	1	1.3758	4		
		2.202	1				
		2.159	3				
		2.100	5				
		2.077	5				
		2.050	8				

Примечание.

*¹ Запись со скоростью движения счетчика 0.25 °C/мин с внутренним Si-стандартом.

*² Могут быть линиями RbNO₃ [170, карта 14-37].

Таблица П12. Рентгенометрические характеристики фторофосфатонитратоцирконатов рубидия [51]

ZrF ₄ ·Rb(PO ₄) _{0.33} ·RbNO ₃ *						RbZr ₃ OF ₃ (PO ₄) ₂ (NO ₃) ₂ ·5H ₂ O	
<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>hkl</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>hkl</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀
10.9	1	1 1 1	1.890	1	9 3 3	5.50	8
6.67	1	2 2 0	1.844	3	8 6 2	4.40	16
5.68	1	3 1 1	1.818	17	9 5 1	4.03	22
5.43	16	2 2 2	1.745	2	8 6 4	3.98	17
4.71	1	4 0 0	1.662	2	8 8 0	3.60	11
3.84	1	4 2 2	1.637	2	10 4 4	3.25	100
3.62	46	5 1 1	1.613	1	8 6 6	2.78	11
3.33	100	4 4 0	1.594	2	11 3 3	2.25	15
3.17	1	5 3 1	1.567	1	8 8 4	2.16	7
3.13	1	4 4 2	1.5255	7	12 2 2	2.10	11
2.63	1	7 1 1	1.5103	1	11 5 3	2.06	17
2.51	2	6 4 2	1.4858	1	12 4 0	2.01	22
2.45	16	7 3 1	1.4679	1	12 4 2	1.866	8
2.35	8	8 0 0	1.4379	3	13 1 1	1.824	15
2.22	10	8 2 2	1.4186	1	12 4 4	1.734	12
2.17	16	7 5 1	1.4048	2	13 3 1	1.680	13
2.05	3	8 4 2	1.3870	1	12 6 2	1.650	16
2.004	1	6 6 4	1.3751	3	13 3 3	1.456	14
1.971	5	9 3 1	1.3295	2	10 8 6		
1.919	14	8 4 4					

*Запись со скоростью движения счетчика 0.25 °С/мин с внутренним Si-стандартом.

Таблица П13. Рентгенометрические характеристики
кислых ФФЦЦ [48]

CsHZrF ₃ PO ₄ * ¹				CsH ₂ Zr ₂ F ₂ (PO ₄) ₃ ·2H ₂ O* ²			
<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀
7.27	22	2.14	21	9.0	29	2.91	35
6.45	8	2.12	5	6.90	16	2.78	28
4.49	32	2.02	6	6.30	15	2.64	10
3.69	27	2.009	31	5.80	38	2.50	15
3.60	61	1.990	14	5.30	10	2.32	18
3.55	100	1.973	14	4.42	15	2.25	16
3.37	67	1.938	27	4.10	62	2.16	10
3.16	26	1.912	12	4.00	68	2.08	12
3.02	13	1.888	12	3.80	13	2.05	12
2.98	38	1.857	11	3.67	15	2.00	23
2.87	26	1.833	5	3.56	17	1.970	22
2.63	17	1.808	19	3.33	40	1.949	23
2.59	13	1.787	16	3.20	100	1.730	15
2.53	40	1.768	27	3.14	57	1.670	10
2.46	5	1.691	16	2.97	17	1.606	16
2.37	27	1.683	16	2.95	23	1.566	16
2.36	27	1.609	19				
2.28	13	1.592	8				
2.19	21	1.5417	25				

*¹Запись со скоростью движения счетчика 0.25 °С/мин с внутренним Si-стандартом.
*²Выделена в отсутствие HF.

Таблица П14. Рентгенометрические характеристики средних ФФЦЦ [48, 49, 50]

CsZr ₂ F ₆ PO ₄ ·4H ₂ O		α-CsZrF ₂ PO ₄ ·0.5H ₂ O		β-CsZrF ₂ PO ₄ ·0.5H ₂ O			
<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀
7.4	98	9.0	15	12.4	17	1.822	18
6.2	18	5.25	16	9.0	11	1.813	20
5.75	62	4.70	29	7.1	12	1.700	11
5.25	12	4.40	46	6.75	14	1.615	14
4.50* ¹	15	3.84	63	6.30	8	1.556	9
3.68	38	3.40	57	5.50	9		
3.50	81	3.31	100	5.00	7		
3.40	100	3.16	39	4.69	9		
3.16* ¹	70	2.96	13	4.31	26		
2.86	44	2.87	14	4.05	25		
2.68	28	2.82	17	3.91	11		
2.52	41	2.65	10	3.57	100		
2.43	12	2.61	9	3.30	14		
2.36	21	2.53	18	3.21	18		
2.33	23	2.45	14	3.16* ¹	57		
2.26	26	2.42	13	2.99	57		
2.03	16	2.34	11	2.90	12		
1.950	29	2.23	33	2.82	14		
1.930	60	2.18	30	2.63	17		
1.855	16	2.12	19	2.56* ¹	12		
1.840	30	1.985	20	2.44	15		
1.660	14	1.925	19	2.32	19		
1.616	31	1.915	19	2.27	10		
1.545	10	1.895	18	2.14	15		
1.515	17	1.870	17	2.10	12		
1.475	20	1.780	29	2.05	25		
		1.640	16	1.996* ¹	16		
		1.568	18	1.960	18		
		1.489	13	1.904	18		
		1.465	16	1.855	17		

Таблица П14 (окончание)

α -CsZrF ₂ PO ₄ ·H ₂ O				β -CsZrF ₂ PO ₄ ·H ₂ O		Cs _{0.70} ZrF(PO ₄) _{1.23} ·nH ₂ O			
d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀
12	5	2.66	10	7.10	11	8.9	84	2.53* ²	48
9.6	9	2.54	15	6.0	17	7.2* ²	24	2.38	13
6.95	8	2.46	15	4.56	7	6.4	19	2.18	20
5.30	21	2.40	6	3.67	13	5.75	24	2.15	20
5.20	24	2.35	7	3.54	19	5.60	29	2.01* ²	28
4.90	9	2.24	25	3.40	100	5.25	44	1.993	37
4.72	31	2.17	23	3.31	10	4.48	20	1.945	25
4.63	27	2.08	10	3.26	9	4.13	16	1.940* ²	19
4.40	40	2.05	11	3.13	11	3.97	67	1.775	32
4.37	39	1.986	14	3.03	14	3.66	56		
3.88	56	1.916	17	2.70	6	3.62	75		
3.60	28	1.900	15	2.60	23	3.55* ²	97		
3.58	27	1.790	17	2.23	11	3.37* ²	32		
3.50	33	1.648	14	2.07	9	3.21	45		
3.36	51	1.600	14	2.04	11	3.15* ²	20		
3.30	100	1.525	10	1.944	26	3.03* ²	27		
3.16	38	1.485	12	1.910	9	2.97* ²	100		
3.10	39	1.450	8	1.824	16	2.87	32		
2.90	11	1.398	9	1.604	15	2.78	15		
2.82	19					2.60* ²	23		

Примечание.
^{*1} Линии CsNO₃.
^{*2} Линии CsHZrF₃PO₄.

Таблица П15. Рентгенометрические характеристики ФФЦ
 Cs₃Zr₃O_{1.5}F₆(PO₄)₂·3H₂O основного характера [49]

d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀
4.46*	22	2.55	18	1.914	8
4.15	9	2.43	19	1.887	25
4.07	10	2.40	6	1.870*	7
3.78	57	2.36	4	1.824*	14
3.46	100	2.30	14	1.614	8
3.38	16	2.26	18	1.580*	12
3.27	14	2.24*	12	1.484*	12
3.20	19	2.14	5	1.430	7
3.16*	61	2.105	5	1.410*	6
2.90	7	2.04	8	1.380	6
2.74	5	1.994*	27	1.343*	6
2.60*	9	1.936	9		

* Линии CsNO₃.

Таблица П16. Рентгенометрические характеристики продуктов прокаливания средних ФФЦЦ [51]

CsZr ₂ F ₆ PO ₄ ·4H ₂ O						CsZrF ₂ PO ₄ ·0.5H ₂ O					
400°C*		510°C*				250°C*		400°C*		980°C	
d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀
3.75	48	7.80	11	2.20	13	9.9	10	5.20	29	9.4* ¹	9
3.57	77	6.60	6	2.18	11	5.20	23	4.46	48	4.72* ¹	17
3.29	100	5.50	8	2.14	6	4.63	26	3.80	59	4.20* ¹	49
2.95	68	5.00	11	2.10	8	4.36	36	3.58	27	3.70* ²	19
2.58	35	4.94	8	2.05	12	3.79	59	3.31	100	3.32* ¹	100
2.44	39	4.40	48	1.980	16	3.54	23	2.83	36	3.15* ^{1,2}	79
2.16	42	4.10	11	1.900	20	3.33	57	2.23	37	3.03	7
2.06	39	3.90	21	1.837	12	3.28	100	2.07	27	2.84* ²	12
1.943	48	3.67	72	1.808	17	2.96	11	1.940	27	2.71* ¹	39
1.814	45	3.38	100	1.776	10	2.80	35			2.61* ²	8
-	-	3.27	63	1.730	8	2.59	7			2.53* ^{1,2}	5
		3.14	42	1.686	16	2.53	14			2.36	24
		2.99	14	1.645	21	2.45	18			2.28* ¹	16
		2.82	34	1.628	10	2.43	18			2.21* ²	6
		2.76	7	1.610	6	2.34	13			2.14* ¹	5
		2.67	4	1.575	10	2.23	24			2.11* ¹	50
		2.60	21	1.535	12	2.20	32			2.05* ¹	32
		2.53	17	1.507	12	2.11	18			2.02* ²	9
		2.49	20	1.480	12	1.950	20			1.863	14
		2.34	18	1.415	7	1.904	21			1.818* ²	8
		2.305	12	1.386	9	1.875	20			1.750	19
		2.25	11	1.372	9	1.778	18			1.694* ²	4
						1.643	17			1.661* ²	5
										1.570	23
										1.545* ²	7
										1.472	7
										1.410	13

Примечание. Жирным шрифтом отмечены линии фазы неуставленного состава.
* Здесь и в табл. П18 изотермическое нагревание.
*¹ Линии Cs₃Zr_{1,5}(PO₄)₃ [170, карта 52-1181].
*² Линии ZrO₂ [170, карта 36-420].

**Таблица П17. Рентгенометрические характеристики
продуктов прокаливания до 970°C ФФЦЦ CsZr₂F₆PO₄·4H₂O [48]**

Образец 1				Образец 2				Образец 3	
<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀
5.03* ⁴	24	1.907* ²	17	9.5* ³	16	1.824* ⁴	52	11.6	9
4.25* ²	15	1.860* ^{1,4}	35	6.70	16	1.790	25	9.40* ³	10
4.16 * ²	70	1.834	51	5.05* ⁴	21	1.750	41	4.71* ³	18
4.00	23	1.819* ⁴	27	4.74* ³	24	1.700* ⁴	32	4.27* ²	41
3.81* ²	10	1.794* ⁴	17	4.45	26	1.665* ⁴	81	4.20* ³	61
3.73* ^{1,4}	52	1.710* ⁴	14	4.21* ³	69	1.650* ⁴	31	3.88* ²	15
3.65* ⁴	36	1.666* ⁴	27	3.82	12	1.614* ⁴	32	3.82* ⁴	13
3.51	11	1.619* ^{2,4}	22	3.70* ⁴	33	1.600	20	3.70* ^{1,4}	28
3.40	7	1.610* ^{1,2}	19	3.66	24	1.590	21	3.64* ⁴	11
3.18* ^{1,4}	78	1.593* ²	16	3.50	15	1.574	27	3.36* ³	100
3.10	43	1.590* ⁴	15	3.34	88	1.549* ⁴	37	3.21* ¹	16
2.99* ²	44	1.555* ⁴	20	3.17* ^{3,4}	100	1.514	16	3.15* ^{3,4}	92
2.86* ^{2,4}	100	1.511* ²	8	3.10	39	1.500* ⁴	19	2.99* ²	33
2.72* ¹	8	1.506* ²	9	3.00	21	1.477	30	2.85* ^{2,4}	53
2.61* ⁴	58	1.500* ⁴	14	2.85* ⁴	83	1.453	15	2.70* ³	62
2.55* ⁴	32	1.484* ^{1,4}	19	2.72* ³	73	1.420	38	2.60* ^{3,4}	26
2.50* ^{1,2,4}	16	1.475* ¹	8	2.62* ^{3,4}	43	1.360	38	2.52* ^{1,4}	16
2.44* ¹	29	1.450* ²	10	2.54* ^{3,4}	42	1.327	17	2.49* ²	14
2.32* ⁴	13	1.422* ⁴	23	2.50* ⁴	11	1.296	19	2.42* ¹	7
2.29* ^{1,4}	12	1.350* ²	11	2.36	26	1.270	14	2.35	17
2.22* ⁴	19	1.310* ¹	11	2.35	23			2.26* ³	20
2.20* ⁴	17			2.295* ³	35			2.21	11
2.15* ^{2,4}	14			2.22	32			2.16	9
2.06* ²	9			2.195* ⁴	25			2.10* ³	63
2.02* ⁴	13			2.105* ³	80			2.06* ³	41
2.00* ⁴	11			2.06* ³	59			2.01	19
1.970* ¹	11			2.03* ⁴	21			1.986	10
1.940* ¹	30			2.00* ³	40			1.937	5
1.915	23			1.856* ⁴	53			1.906* ²	16

Примечание. Образцы 1, 3 получены с использованием ZrO(NO₃)₂·*n*H₂O, образец 2 – ZrOCl₂·*n*H₂O. Полу жирным шрифтом отмечены линии фаз не установленного состава.

*¹ Линии Cs₂ZrF₆ [64].

*² Линии CsZr₂(PO₄)₃ [170, карта 34-0196].

*³ Линии Cs₃Zr_{1.5}(PO₄)₃ [170, карта 52-1181].

*⁴ Линии ZrO₂ [170, карта 36-420].

Таблица П18. Рентгенометрические характеристики
продуктов нагревания кислого и основных ФФЦЦ [40]

CsH ₂ Zr ₂ F ₂ (PO ₄) ₃ ·2H ₂ O				Cs ₂ Zr ₃ OF ₆ (PO ₄) ₂ ·3H ₂ O				CsZr ₃ O ₁₂₅ F ₄ (PO ₄) ₂ (NO ₃) _{0.5} ·4.5H ₂ O			
250°C*		480°C		625°C		770°C		~1000°C			
d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀
8.80	15	6.30	18	4.00	18	4.77	6	5.12* ¹	8	2.03* ¹	7
4.80	28	5.60	20	3.90	20	4.28* ²	100	4.78* ³	9	1.994* ¹	6
4.36	66	5.00	18	3.70	18	3.80	9	4.47	34	1.975	15
4.10	28	4.49	100	3.62	100	3.71* ¹	73	4.32* ²	57	1.930	9
4.00	28	3.98	50	3.49	50	3.52	11	4.27* ³	78	1.907* ²	24
3.78	31	3.81	31	3.40	31	3.40	25	4.18* ²	72	1.865* ¹	10
3.66	37	3.60	21	3.28	21	3.25* ¹	32	3.95	14	1.845 * ¹	25
3.46	100	3.40	59	3.17	59	3.15* ¹	31	3.81* ²	10	1.824* ²	29
3.37	55	3.16	46	3.04	46	3.00* ²	28	3.75* ¹	40	1.812* ²	24
3.20	16	3.09	84	2.96	84	2.85	6	3.64* ³	20	1.780* ¹	24
3.09	18	2.88	92	2.90	92	2.74	6	3.53	8	1.742	16
3.04	15	2.77	18	2.71	18	2.64* ¹	5	3.34* ³	97	1.715	4
2.90	42	2.73	21	2.64	21	2.46* ²	16	3.17* ¹	100	1.690* ¹	16
2.82	16	2.59	30	2.46	30	2.38* ²	12	3.10	82	1.656* ¹	48
2.76	13	2.50	43	2.40	43	2.26	7	2.98* ²	90	1.630	11
2.70	17	2.35	15	2.34	15	2.20* ¹	11	2.85* ^{2,1}	63	1.613	10
2.60	25	2.29	35	2.28	35	2.14* ²	12	2.72* ³	48	1.583	11
2.59	24	2.25	45	2.24	45	2.12* ²	10	2.62* ¹	27	1.565	8
2.50	13	2.24	37	2.20	15	2.06	10	2.55* ³	18	1.546* ¹	41
2.44	13	2.14	37	2.16	16	2.02	7	2.51* ²	33	1.507* ²	10
2.28	20	2.12	35	2.14	17	1.950	10	2.34* ¹	15	1.496	10
2.25	19	2.04	26	2.04	12	1.900* ¹	12	2.27* ^{3,1}	17	1.466	15
2.18	16	2.005	22	1.970	18	1.855* ¹	16	2.22* ¹	16	1.447	9
2.10	19	1.862	35	1.880	19	1.594	14	2.19* ¹	18	1.414	18
2.00	20	1.820	35	1.846	11	1.508	10	2.16* ²	20	1.396	12
1.970	19	1.775	21	1.760	11	1.427	11	2.10* ^{2,3}	36	1.355	23
1.924	16	1.727	31	1.715	14			2.09	15		
1.860	16	1.717	37	1.670	19			2.04* ³	32		

Примечание. Полу жирным шрифтом отмечены линии фаз неустановленного состава.
*¹ Линии ZrO₂ (моноклинный).
*² Линии CsZr₂(PO₄)₃.
*³ Линии Cs₃Zr_{1,5}(PO₄)₃.

Таблица П19. Рентгенометрические характеристики ФФГК и продуктов их нагревания [37]

K ₃ H ₃ Hf ₃ F ₃ (PO ₄) ₅						KHf ₂ F ₃ (PO ₄) ₂ ·2H ₂ O					
20°C			640°C			20°C		400°C			
d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀		
8.2	52	1.527	13	6.40	54	1.825	74	7.5	100	7.30	100
5.45	91	1.490	10	6.00	15	1.780	15	6.4	3	6.70	30
4.45	97	1.474	10	5.10	25	1.707	20	5.6	4	4.60	56
4.31	47	1.404	12	4.90	36	1.683	5	5.25	5	4.40	61
4.05	26			4.70	97	1.657	41	4.95	16	4.0	20
3.78	54			4.36	100	1.642	63	4.68	21	3.86	10
3.67	20			4.02	21	1.592	13	4.45	19	3.30	81
3.35	8			3.83	32	1.570	45	3.96	8	3.02	17
3.08	100			3.60	24	1.554	34	3.74	15	2.95	23
2.88	32			3.33	13	1.519	51	3.28	18	2.90	20
2.70	46			3.18	51	1.480	19	3.22	38	2.77	12
2.67	41			2.94	100	1.460	45	3.02	12	2.52	13
2.40	9			2.83	22	1.450	24	2.94	3	2.32	19
2.36	18			2.79	59	1.399	20	2.89	3	2.22	12
2.29	29			2.58	24	1.382	16	2.85	3	2.17	11
2.23	15			2.52	59	1.360	15	2.75	5	2.06	25
2.02	24			2.46	9	1.320	39	2.55	4	1.874	10
1.923	14			2.34	19			2.50	7	1.644	17
1.884	18			2.28	28			2.32	8	1.605	13
1.835	30			2.19	37			2.21	4	1.550	16
1.815	22			2.12	67			2.08	13	1.494	11
1.775	15			2.06	32			1.870	8	1.460	14
1.704	14			2.02	43			1.647	7		
1.676	17			1.970	18			1.612	5		
1.655	18			1.905	80			1.550	6		
1.616	17			1.858	12			1.467	9		

Примечание. Полу жирным отмечены линии фазы неустановленного состава.

Таблица П20. Рентгенометрические характеристики ФФГР [55]

HfF ₄ Rb(PO ₄) _{0.33} ·RbNO ₃		Rb ₃ H ₃ Hf ₃ F ₃ (PO ₄) ₅ *		RbHfF ₂ PO ₄ ·0.5H ₂ O			
				(форма 1)*		(форма 2)	
d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀
1	2	3	4	5	6	7	8
10.8	4	8.40	13	10.6	4	9.7	21
8.3	3	5.55	56	9.13	20	9.0	46
5.35* ¹	67	4.53	47	8.24	16	6.20	12
4.78* ¹	7	4.40	45	8.02	4	5.50	12
4.70	16	4.33	30	7.52	3	5.20	47
4.28	4	4.20	9	5.21	43	4.70	62

Таблица П20 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8
3.83	5	4.10	31	4.80	15	4.56	70
3.57* ¹	98	3.88	71	4.63	62	4.42	69
3.30	100	3.72	14	4.55	71	3.74	33
3.06* ¹	25	3.61	27	4.42	56	3.66	27
2.82	7	3.41	25	4.15	12	3.58	25
2.70	4	3.15	84	3.864	20	3.39	78
2.61	4	3.14	100	3.822	26	3.30	100
2.58* ¹	4	3.00	12	3.705	34	3.02	20
2.51	7	2.90	53	3.477	61	2.80	54
2.44	32	2.78	50	3.386	55	2.59	21
2.32* ¹	28	2.70	26	3.262	100	2.46	23
2.19* ¹	19	2.54	36	3.144	4	2.25	26
2.16	31	2.40	9	3.017	50	2.21	27
2.04	8	2.33	21	2.887	5	2.16	23
1.995	3	2.26	15	2.804	39	2.105	27
1.963	8	2.15	13	2.684	4	1.950	25
1.910	16	2.09	25	2.622	4		
1.849* ¹	15	2.05	36	2.570	4		
1.810	35	2.03	38	2.443	16		
1.787* ¹	22	1.987	6	2.279	19		
1.780	14	1.957	36	2.211	14		
1.735	5	1.947	31	2.137	18		
1.653	5	1.904	40	2.070	26		
1.633	10	1.872	42	1.9939	14		
1.605	5	1.853	37	1.9713	15		
1.585	6	1.790	20	1.9426	25		
1.540* ¹	11	1.736	22	1.8761	14		
1.534* ¹	10	1.700	42	1.8617	11		
1.520	16	1.666	19	1.8192	7		
1.463	6	1.6474	22	1.7846	10		
1.440	6	1.6039	19	1.7655	14		
1.420	7	1.5852	22	1.7323	7		
1.400	7	1.5763	20	1.7113	15		
1.368	7	1.5428	39	1.6857	15		
1.322	5	1.5221	20				
1.165	5						
1.153	6						

*Запись со скоростью движения счетчика 0.25 °С/мин с внутренним Si-стандартом.

*¹ Линии Rb₂HfF₆ [64].

Таблица П21. Рентгенометрические характеристики
продуктов нагревания ФФГР [55]

Rb ₃ H ₃ Hf ₃ F ₃ (PO ₄) ₅				RbHfF ₂ PO ₄ ·0.5H ₂ O (форма 2)	
650°C (перед экзоэффектом)		680°C (после экзоэффекта)		615°C	
<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀
8.30	19	6.40	9	8.80	26
5.60	76	5.40	6	5.00	51
4.49	54	4.72	27	4.65	48
4.34	67	4.30	92	4.40	68
4.07	22	4.08	13	3.95	15
3.88	72	3.80	27	3.26	100
3.75	24	3.57	6	2.95	19
3.26	28	3.30	17	2.79	45
3.12	100	3.19	25	2.19	27
3.10	76	2.97	100	2.06	23
2.89	33	2.82	10	1.904	25
2.80	41	2.57	11		
2.70	46	2.50	30		
2.54	19	2.32	11		
2.40	18	2.15	16		
2.34	15	2.11	29		
2.18	12	2.06	12		
2.10	19	2.04	13		
2.04	27	1.960	10		
1.943	25	1.900	34		
1.894	27	1.840	20		
1.863	31	1.710	8		
1.775	13	1.693	10		
1.713	21	1.646	12		
1.676	20	1.630	19		
1.594	15	1.573	25		
1.580	16	1.510	19		
1.546	17	1.476	14		
1.500	14	1.436	8		
		1.397	8		
		1.353	7		
		1.334	8		

Примечание. Полужирным отмечены линии неидентифицированной фазы.

Таблица П22. Рентгенометрические характеристики ФФГЦ [46]

CsH ₂ F ₆ PO ₄ ·4H ₂ O		CsHfF ₂ PO ₄ ·0.5H ₂ O		CsH ₂ Hf ₂ F ₂ (PO ₄) ₃ ·2H ₂ O*			
<i>d</i> , Å	<i>I/I</i> ₀	<i>d</i> , Å	<i>I/I</i> ₀	<i>d</i> , Å	<i>I/I</i> ₀	<i>d</i> , Å	<i>I/I</i> ₀
7.40	75	9.70	49	9.0	53	1.963	16
6.20	28	5.20	47	6.36	5	1.937	15
5.80	53	4.76	57	5.75	55	1.918	5
4.54	33	4.36	51	4.68	32	1.882	4
3.70	22	3.82	100	4.51	14	1.847	7
3.50	100	3.60	31	4.45	30	1.840	7
3.40	93	3.52	27	4.38	34	1.792	15
3.16	73	3.36	18	4.10	68	1.767	7
2.89	41	3.29	65	3.99	52	1.734	18
2.86	52	3.16	31	3.78	10	1.693	6
2.70	30	2.96	16	3.64	5	1.661	10
2.68	36	2.87	18	3.54	14	1.641	5
2.51	31	2.80	30	3.33	100	1.604	4
2.44	16	2.52	24	3.17	64	1.597	18
2.37	42	2.45	15	3.12	71	1.559	19
2.31	19	2.23	45	3.00	18	1.517	9
2.26	30	2.16	38	2.93	13		
2.20	19	2.06	27	2.90	32		
2.16	19	1.960	23	2.82	3		
2.03	28	1.895	30	2.76	30		
2.00	24	1.866	28	2.61	22		
1.950	45	1.780	35	2.50	24		
1.923	82	1.640	20	2.45	6		
1.883	30	1.605	22	2.31	10		
1.860	30	1.570	24	2.25	12		
1.834	45			2.22	3		
1.805	20			2.19	5		
1.746	24			2.16	17		
1.656	26			2.106	7		
1.616	53			2.060	16		
1.544	26			2.039	18		
1.504	48			2.012	9		
1.470	29			1.994	14		
1.392	18			1.986	11		

*Запись со скоростью движения счетчика 0.25 °С/мин с внутренним Si-стандартом.

Таблица П23. Рентгенометрические характеристики продуктов прокаливания ФФГЦ [39]

CsH ₂ Hf ₂ F ₂ (PO ₄) ₃ ·2H ₂ O				CsHfF ₂ PO ₄ ·0.5H ₂ O		CsHf ₂ F ₆ PO ₄ ·4H ₂ O				Cs ₂ Hf ₃ O _{1.5} F ₅ (PO ₄) ₂ ·H ₂ O	
520°C		810-1000°C		970°C		560°C		840°C		970°C	
d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
7.40	11	6.40	4	9.40* ²	17	8.0	8	7.30* ⁴	5	10.1	9
6.35	7	4.73	15	4.633* ²	24	7.20* ⁴	4	5.00* ³	6	9.40* ²	11
5.70	5	4.25	89	4.27* ¹	40	6.50* ⁴	6	4.62	9	6.95	9
5.15	15	4.11	20	4.20* ^{2,1}	38	6.10	28	4.40* ⁴	45	4.29* ¹	36
4.48	100	3.78	24	4.12* ¹	57	5.50	24	4.29* ^{1,4}	30	4.23* ²	54
4.40	51	3.17	19	3.81* ¹	10	5.00* ³	17	4.12* ¹	21	3.92	10
4.26	31	2.97	100	3.69* ³	21	4.80	6	3.92* ⁴	13	3.81	10
3.94	10	2.85	13	3.63* ³	19	4.44* ⁴	57	3.70* ¹	36	3.70	21
3.81	6	2.72	4	3.32* ²	59	4.24* ⁴	3	3.50* ¹	8	3.64* ³	24
3.38	59	2.54	4	3.15* ³	100	4.10	17	3.40* ⁴	21	3.56	10
3.15	18	2.46	39	3.07	62	3.90	44	3.13* ^{3,4,1}	100	3.53	8
3.04	44	2.36	6	2.98* ¹	61	3.73	54	3.06* ⁴	53	3.34* ²	70
2.86	38	2.35	6	2.83* ^{1,3}	42	3.64* ³	30	2.975* ¹	51	3.15* ^{3,2,1}	100
2.62	14	2.11	40	2.71* ^{2,1}	25	3.38* ⁴	100	2.80* ^{3,4}	76	2.99* ¹	40
2.55	15	2.06	14	2.60* ^{2,3}	26	3.30* ⁴	90	2.60* ^{3,4}	44	2.83* ³	70

175

Таблица П23 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
2.49	10	1.940	5	2.50* ^{1,3}	28	3.17* ³	19	2.52* ^{3,4}	39	2.72* ²	39
2.45	15	1.892	39	2.28* ^{2,3}	14	2.96* ⁴	12	2.495* ^{3,1}	30	2.61* ³	42
2.26	16	1.855	21	2.17	17	2.81* ³	28	2.44* ⁴	6	2.54* ²	25
2.18	8	1.719	7	2.16* ¹	26	2.60* ^{3,4}	25	2.36* ¹	6	2.48* ¹	18
2.14	13	1.710	9	2.105* ^{2,1}	27	2.54* ⁴	20	2.31* ³	15	2.40	6
2.08	11	1.636	5	2.05* ^{2,3}	22	2.50* ^{3,4}	16	2.29* ³	8	2.34	13
2.06	14	1.614	25	2.01* ³	13	2.45* ⁴	7	2.20* ³	30	2.28* ³	24
1.938	11	1.598	15	1.958	18	2.34* ⁴	27	2.15* ¹	21	2.21* ³	19
1.860	14	1.584	27	1.896* ¹	20	2.32* ³	22	2.06* ^{1,4}	7	2.19	14
1.835	10	1.500	26	1.840* ³	22	2.20* ^{3,4}	11	2.00* ³	9	2.11* ^{2,1}	36
1.805	8	1.485	13	1.807* ³	18	2.17* ⁴	18	1.970* ¹	16	2.05* ²	28
1.773	6	1.421	7	1.742	14	2.14* ⁴	16	-	-	-	-
1.706	18	1.344	12	1.685* ³	13	-	-	-	-	-	-
1.698	20	-	-	1.652* ³	26	-	-	-	-	-	-

Примечание. Полужирным шрифтом отмечены линии неидентифицированных фаз.
*¹ Линии CsHf₂(PO₄)₃ [170, карта 04-002-0334].
*² Линии Cs₃Zr_{1,5}(PO₄)₃ [170, карта 52-1181].
*³ Линии HfO₂ [170, карта 74-1506].
*⁴ Линии CsHf₂F(HPO₄)(PO₄)₂.

Кристаллооптические характеристики

Таблица П24. Кристаллооптические характеристики фтористых соединений титана [45]

Соединение	Na	K	Rb	Cs
M ₂ Ti ₂ O _{2.5} F ₂ PO ₄ ·2H ₂ O	-	1.690, 1.556	-	-
Фаза VIII	-	1.617 ср	-	-
M ₂ Ti ₃ O ₂ F ₇ PO ₄ ·6H ₂ O	-	-	-	1.690 ср
Фаза XI	-	-	1.628 ср	-

Примечание. Здесь и в табл. П25 и П26: ср – среднее значение.

Таблица П25. Кристаллооптические характеристики соединений циркония [48-52, 56, 58]

Соединение	Na	K	Rb	Cs
1	2	3	4	5
Фтороцирконаты				
β-M ₅ Zr ₂ F ₁₃	<1.420	-	-	-
M ₇ Zr ₆ F ₃₁ ·12H ₂ O	и, 1.472, 1.424	-	-	-
Фосфаты				
Zr(HPO ₄) ₂ ·H ₂ O		1.639, 1.571		
Фторофосфатоцирконаты				
M _{0.70} ZrF(PO ₄) _{1.23} ·nH ₂ O	-	-	-	т, <1.539
MHZrF ₃ PO ₄	-	-	-	1.606, 1.534
M ₃ H ₃ Zr ₃ F ₃ (PO ₄) ₅	-	1.609, 1.552	1.595 ср	-
MH ₂ Zr ₃ F ₃ (PO ₄) ₄ ·3H ₂ O	1.580, 1.47-1.49	-	-	-
MHZr ₂ F ₂ (PO ₄) _{2.66} ·nH ₂ O	-	-	-	1.610
MH ₂ Zr ₂ F ₂ (PO ₄) ₃ ·2H ₂ O	-	-	-	1.560, 1.530
MZr ₂ F ₆ (PO ₄) ₄ ·4H ₂ O	пз, 1.566, 1.495, дв	-	-	1.531-1.538
α-MZrF ₂ PO ₄ ·0.5H ₂ O	-	-	1.535 ср	1.580, 1.540
β-MZrF ₂ PO ₄ ·0.5H ₂ O	-	-	-	1.545 ср
MZrF ₂ PO ₄ ·H ₂ O	-	-	-	з, 1.550, 1.518
M ₂ Zr ₃ F ₂ (PO ₄) ₄ ·4.5H ₂ O*	-	-	-	1.540-1.546
MZr ₂ F ₃ (PO ₄) ₂ ·2H ₂ O	-	1.525-1.540, о	-	-

Таблица П25 (окончание)

1	2	3	4	5
$MZr_3F_4(PO_4)_3 \cdot 1.5H_2O$	-	-	1.600 ср	-
Кристаллические примеси неустановленного состава	-	-	-	1.578, 1.512 1.590, 1.540
Оксифторофосфатоцирконаты				
Фаза х	1.561, 1.545	-	-	-
$M_2Zr_3O_2F_4(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$	-	-	-	1.524-1.540
$M_2Zr_3O_{1.5}F_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O^*$	-	-	-	1.556-1.561
$M_2Zr_3OF_6(PO_4)_2 \cdot 2H_2O^*$	-	-	1.565 ср	-
$M_2Zr_3OF_6(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$	-	-	-	1.530-1.535
$(M_3Zr_3O_{1.5}F_6(PO_4)_2 \cdot 3H_2O)$	-	-	-	-
$MZrO_{0.5}FPO_4 \cdot 4H_2O$	1.582 ср	-	-	-
Фторофосфатонитратоцирконаты				
$ZrF_4 \cdot MNO_3 \cdot M(PO_4)_{0.33}$	-	-	ок, 1.448	-
Фосфатонитрат (состав неизвестен)	-	1.509, 1.4 43, о	-	-
$K_4Zr_4O_{2.5}F_8(HPO_4)_2(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	-	1.549- 1.555*	-	-
$K_2Zr_3O_3F_2(HPO_4)_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$	-	1.590*	-	-
$KZr_3O_{1.5}F_3(HPO_4)_2(NO_3)_3 \cdot 2H_2O$	-	1.590*	-	-
$(KZr_3O_{0.5}F_3(PO_4)_2(NO_3)_3 \cdot 3H_2O)$	-	-	-	-
$MZr_3OF_3(PO_4)_2(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$	-	-	1.600 ср	-
Оксифторофосфатонитраты циркония				
$Zr_3OF_3(PO_4)_2NO_3 \cdot nH_2O^*$	-	-	1.575	-
Фосфатоцирконаты неизвестного состава				
Кристаллические фазы	-	1.524 <1.377 1.514	и, 1.530 1.460	-
	-	1.565	-	и, 1.551, 1.502
	-	-	-	пз, 1.549, 1.471
Рентгеноаморфная фаза условного состава	-	-	-	1.564- 1.570**
Фосфатонитратоцирконаты неизвестного состава				
Кристаллическая фаза	-	1.509 1.443, о	-	-
<p>Примечание. Габитус: и – игольчатый; пз – призматический; з – зернистый; ок – октаэдрический; т – таблитчатый. Показатели преломления даны в порядке: N_g, N_m, N_p (если два числа, то N_m не определено). Осность: о – одноосные, дв – двуосные.</p>				
*Рентгеноаморфные фазы условного состава.				
**Кристаллогель.				

Таблица П26. Кристаллооптические характеристики
фторофосфатогафнатов [37, 46, 55]

Соединение	K	Rb	Cs
$\text{Hf}_3\text{O}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1.536 cp	1.536 cp	1.536 cp
$\text{M}_3\text{H}_3\text{Hf}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$	1.575 cp	1.562 cp	-
$\text{MHf}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.539, 1.470	-	-
$\text{MHfF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (форма 1)	-	1.545, 1.515	-
$\text{HfF}_4 \cdot \text{Rb}(\text{PO}_4)_{0.33} \cdot \text{MNO}_3$	-	1.445	-
$\text{MHf}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-	-	1.519
$\text{MHfF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	-	-	1.555, 1.521
$\text{MH}_2\text{Hf}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	-	1.551, 1.520
$\text{M}_5\text{H}_4\text{Hf}_3\text{F}_7(\text{PO}_4)_{3.66}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-	-	1.515

Волновые числа максимумов полос поглощения в ИК-спектрах

Таблица П27. Волновые числа максимумов полос поглощения в ИК-спектрах соединений титана [45]

Соединение	Волновые числа, см ⁻¹
	Фторотитанаты [65]
K ₂ TiF ₆	415 п, 595 с, 643 п
K ₂ TiF ₆ ·H ₂ O	582 с, 635 п
Rb ₂ TiF ₆	422 пл, 568 с, 610 п
Cs ₂ TiF ₆	425 пл, 575 с, 600 п, 1023 сл, 1150 о сл
	Фосфаты
β-Li ₃ PO ₄	1032, 1080 п 532, 585
	Фторофосфатотитанаты [45]
K ₂ Ti ₂ O _{2,5} F ₂ PO ₄ ·2H ₂ O	519 сл, 575, 701, 1015 с у, 1178 у, 1615, 3477 с ш, 3597 у
K ₃ Ti ₄ O(OH)F ₇ (PO ₄) ₃ ·5H ₂ O	482 у, 528, 576, 669 у сл, 742, 1027 с, 1635, 3250 п, 3436 с
Cs ₂ Ti ₃ O ₂ F ₇ PO ₄ ·6H ₂ O	418 о сл, 518, 568, 731, 1024, 1110 п, 1635, 3427
CsTi ₃ O ₃ F ₄ PO ₄ ·3H ₂ O	519, 576, 723, 1027, 1130 п, 1634, 3250 п, 3440
Примечание. Здесь и в табл. П28, П29, П30: сл – слабая, ш – широкая, у – узкая, р – размытая, п – порожек, пл – плечо, о – очень.	
*Образец получен с использованием ZrOCl ₂ ·nH ₂ O.	

Таблица П28. Волновые числа максимумов полос поглощения в ИК-спектрах соединений циркония [34, 48-52, 56]

Соединение	Волновые числа, см ⁻¹
1	2
	Фосфаты
Zr(HPO ₄) ₂ ·H ₂ O	503 у с, 527, 595, 641, 967, 1043, 1060, 1251, 1619, 3154, 3511у, 3594 у
	Фторидфосфат циркония
Zr ₃ OF ₃ (PO ₄) ₂ NO ₃ ·nH ₂ O (Rb)	630, 1010 с ш, 1180 п ш, 1385 у, 1550, 1640, 3420 с ш
	Фторофосфатоцирконаты
NaH ₂ Zr ₃ F ₃ (PO ₄) ₄ ·3H ₂ O	407, 557, 1034, 1164, 1380 о. сл, 1625, 3399, 3493
NaZr ₂ F ₆ PO ₄ ·4H ₂ O	503, 564, 629, 874, 1020 у с, 1073 у с, 1399 о сл, 1560 п, 1636, 3233, 3482, 3587
K ₃ H ₃ Zr ₃ F ₃ (PO ₄) ₅	430 сл, 500, 525, 630, 665, 1050 с, 1220
K ₄ Zr ₄ O _{2.5} F ₈ (HPO ₄) ₂ (NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	475 ш, 535 ш, 650 ш, 1035 с, 1060 с п, 1220, 1400, 1570, 1640, 3480, 3630 у
K ₂ Zr ₃ O ₃ F ₂ (HPO ₄) ₂ (NO ₃) ₂ ·H ₂ O	500 ш сл, 628, 692, 1028 с, 1184, 1220, 1380, 1570, 1630
KZr ₃ O _{1.5} F ₃ (HPO ₄) ₂ (NO ₃) ₃ ·2H ₂ O	450, 640, 690 п, 1025 с, 1195, 1220, 1380, 1570, 1650, 3400 ш
Фосфатонитрат калия + фтороцирконаты	415 сл, 460 с, 505 пл, 1070 с, 1210, 1390 с, 1420 пл
ZrF ₄ ·Rb(PO ₄) _{0.33} ·RbNO ₃	495 с, 560 у, 620 пл, 840 у, 1090 с у, 1360 с, 1400

Таблица П28 (продолжение)

1	2
Фаза x $\text{Rb}_2\text{Zr}_3\text{OF}_6(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	420, 820, 1080 ш, 1380 у, 1645, 3470 с ш 460 п, 500, 540, 590, 630 у, 650, 820 сл, 1010 с, 1060 пл,
$\text{RbZr}_3\text{OF}_3(\text{PO}_4)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1150, 1180, 1640, 3480 ш, 3540 пл 630 ш, 1030 с ш, 1382 у, 1560 у, 1630, 3400 с ш
$\text{RbZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	500 с, 540, 600, 630, 660, 1000 с, 1060 п, 1150, 1180, 1620, 1650, 3500, 3550
$\text{Rb}_3\text{H}_3\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$	410 у, 510 с, 620 у, 650 у, 1030 с, 1200 у
$\text{RbZr}_3\text{F}_4(\text{PO}_4)_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	500, 610 у, 1025, 1190, 1620, 1690, 3450
$\alpha\text{-CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	300, 320, 380 у, 470 п, 480 у, 510, 580, 620 у, 640, 650 у, 1000 о с, 1050, 1140, 1180, 1630, 1650 п, 3480, 3580
$\beta\text{-CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	300, 340, 420, 480, 520 у, 550, 600, 620, 770 ш, 900 у, 930 у, 1020, 1040 с, 1090, 1120, 1200, 1600 п, 1630, 3300, 3450, 3550
$\alpha\text{-CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	400, 475, 525, 560, 610, 645, 665, 1040 с, 1070 с, 1180 п, 1210, 1650 ш, 3580 ш
$\beta\text{-CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	530, 610 сл, 660 сл, 1040 с, 1630, 3250 п р, 3450 ш р
$\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	390, 415 сл, 515, 530 у сл, 575, 630, 870, 1040 с, 1085 с, 1630, 3520, 3640

Таблица П28 (окончание)

1	2
CsZr ₂ F ₆ PO ₄ ·4H ₂ O*	380, 480, 545, 600, 820 ш, 1005 у, 1060, 1620, 3200, 3500, 3610
CsH ₂ Zr ₂ F ₂ (PO ₄) ₃ ·2H ₂ O	460 п, 500, 600, 640 у, 940 п, 1000, 1060 п сл, 1210, 1630, 3200 ш р, 3400 ш р, 3560
CsHZrF ₃ PO ₄	320 у, 360 сл п, 370 сл, 390 о сл, 410 сл, 480, 500 п, 540, 560, 720, 940 у, 1060 с, 1080 п, 1150. 1200, 3080 ш, 3400 сл р
CsHZr ₂ F(PO ₄) ₃	405, 475, 522, 559, 605, 633, 792 сл, 1019 с, 1058 пл, 1078 пл, 1213, 1626
CsZr ₂ O _{0.5} F ₅ PO ₄	391, 497, 560, 635, 678, 802, 1012, 1085, 1178, 1632, 3463
CsZr ₃ O _{1.25} F ₄ (PO ₄) ₂ (NO ₃) _{0.5} ·4.5H ₂ O	500 ш р, 640 п, 680 сл, 1060 с, 1170 п сл, 1400 сл, 1660, 3450 ш р
Cs ₂ Zr ₃ OF ₆ (PO ₄) ₂ ·3H ₂ O (Cs ₃ Zr ₃ O _{1.5} F ₆ (PO ₄) ₂ ·3H ₂ O)	480 с, 620, 1020, 1150 п, 1640, 3500
Cs ₂ Zr ₃ O ₂ F ₄ (PO ₄) ₂ ·3H ₂ O	530 ш, 640 сл, 1040 с, 1180 п, 1660, 3500 ш
*Образец получен с использованием ZrOCl ₂ ·nH ₂ O.	

Таблица П29. Волновые числа максимумов полос поглощения в ИК-спектрах соединений гафния
[37, 46, 55]

Соединение	Волновые числа, см ⁻¹
	Фторофосфат гафния
Hf ₂ O ₂ F ₂ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O (смесь рентгеноаморфных фаз)	450 ш р, 580 сл, 1020 ш, 1200 п, 1630, 3420
	Фторофосфатогафнаты
K ₃ H ₃ Hf ₃ F ₃ (PO ₄) ₅	405 сл, 470, 505, 540, 570 о сл, 610 у, 1040 с, 1220, 1640 ш о сл, 3450 ш сл
KHf ₂ F ₃ (PO ₄) ₂ ·2H ₂ O	500, 540 у, 585 сл, 620 сл, 630 о сл, 678 у, 1010 с, 1040 с, 1180 п, 1640, 3440 ш п, 3520, 3595
RbHfF ₂ PO ₄ ·0.5H ₂ O (форма 1)	330 с, 395 у, 460 п, 510, 540 у, 600 у, 640 у, 660 сл, 1020 с, 1070 п, 1160, 1200, 1625, 1660, 3490, 3550, 3630 п
Rb ₃ H ₃ Hf ₃ F ₃ (PO ₄) ₅	310 с, 380 у, 420 сл, 480 п, 510, 550 сл у, 620, 655 у, 1050 с у, 1220 у
HfF ₄ ·Rb(PO ₄) _{0,33} ·RbNO ₃	475 с у, 568, 617, 833 сл, 1098 с у, 1357 у, 1385, 1634, 3443
CsHf ₂ F ₆ PO ₄ ·4H ₂ O	425, 504, 568 у, 626 у, 861 ш, 1030 с, 1081, 1610, 3160 ш, 3500, 3610
CsHfF ₂ PO ₄ ·0.5H ₂ O	460, 500, 540 у, 595 у, 630, 650 сл, 660, 1020 с, 1060 п, 1150, 1200, 1630, 3470, 3560
CsH ₂ Hf ₂ F ₂ (PO ₄) ₃ ·2H ₂ O	420, 521 с у, 560 сл, 578 сл, 621, 654, 967, 1043 с, 1220, 1631, 1699 сл, 2950 ш, 3440, 3570
Cs ₂ Hf ₃ O _{1,5} F ₅ (PO ₄) ₂ ·5H ₂ O (смесь рентгеноаморфных фаз)	480 ш, 600 сл, 630 сл, 1030 с, 1160 п, 1640, 3460
Cs ₅ H ₄ Hf ₃ F ₇ (PO ₄) _{3,66} (NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	480, 530, 630, 840 сл у, 1030 с, 1150 п, 1390, 1650, 3500 ш

Таблица П30. Волновые числа максимумов полос поглощения
в ИК-спектрах продуктов нагревания ФФМе [38-40, 52]

Исходное соединение	Температура нагревания, °С	Полученное соединение	Волновые числа, см ⁻¹
NaZr ₂ F ₆ PO ₄ ·4H ₂ O	270	NaZr ₂ F ₆ PO ₄	506 , 1035,1426 сл, 1630 сл, 3297 п, 3429 сл
	360	-	483, 580 п, 780 п о сл, 1035, 1430 сл, 1630 сл, 3250 п, 3431 сл
	470	-	468, 594, 625, 843, 1039, 1178,1634 сл, 3447 ш сл
	990	-	500, 555, 576, 644, 747, 1042 у, 1202, 1630 сл, 3446 ш сл
α-CsZrF ₂ PO ₄ ·H ₂ O	990	-	415, 453, 552, 607, 753, 985, 1120, 3420 сл ш
CsZr ₂ F ₆ PO ₄ ·4H ₂ O	250*	CsZr ₂ F ₆ (PO ₄)	523, 1036, 1636, 3445
	400*	-	407, 505, 623 п, 755 п, 1028, 1635, 3483 ш
	510*	-	391, 497, 560, 635, 678, 802, 1012, 1085, 1178, 1632, 3463
α-CsZrF ₂ PO ₄ ·0.5H ₂ O	400*	-	399 у, 465, 512, 552, 603, 638, 661,1013, 1053, 1153, 1635, 3487, 3573, 3661 пр
	970	-	418, 433, 440, 453, 537, 608, 756, 984, 1129, 1384, 1637, 3423
CsH ₂ Zr ₂ F ₂ (PO ₄) ₃ ·2H ₂ O	450*	CsHZr ₂ F(PO ₄) ₃	405, 475, 522, 559, 605, 633, 792 сл, 1019 с, 1058 пл, 1078 пл, 1213, 1626
Cs ₂ Zr ₃ OF ₆ (PO ₄) ₂ ·3H ₂ O	630*	-	494, 553, 616, 727, 960, 1012 с, 1050, 1160, 1634 сл
	980	-	445, 537, 583, 658,757, 982
KHF ₂ F ₃ (PO ₄) ₂ ·2H ₂ O	300	KHF ₂ F ₃ (PO ₄) ₂	518, 552, 669, 686 у, 1039, 1172, 1637, 3440 ш п, 3524, 3601
CsH ₂ Hf ₂ F ₂ (PO ₄) ₃ ·2H ₂ O	520	CsHHF ₂ F(PO ₄) ₃	412, 478, 521у, 568, 613, 648 у, 800, 923, 1058, 1090 п, 1107, 1236, 1630, 3436 ш
	1000	CsHF ₂ (PO ₄) ₃	431, 515 сл, 564, 636, 1032, 1193, 3432

*Изотермическое нагревание.

Рентгенолюминесцентные характеристики

Таблица П31. Люминесценция фтороцирконатов [31]

Исходное соединение	T, °C	Размер частиц, мкм		Максимальное излучение	
		предельный	средний	диапазон λ , нм	$I_{\text{отн. ед.}}$
K ₂ ZrF ₆	20	20-3000	200	285-300	1.11
	280			285-300	0.20
γ -KZrF ₅	20	2-8	5	300-330	0.27
	280*			300-330	0.40
KZrF ₅ ·H ₂ O	280*			340	0.43
Rb ₂ ZrF ₆	20	8-40		300-320	0.33
	510			300-320	0.20
Rb ₂ Zr ₃ OF ₁₂	20		20	305-320	0.65
	280*			305-320	1.10
Rb ₅ Zr ₄ F ₂₁ ·3H ₂ O	480	6-260	11	315-340	0.20
	20			320-350	0.02
RbZrF ₅ ·H ₂ O	280*			310-330	0.23
	380			310-330	0.27
RbZrF ₅ ·H ₂ O	430			310-330	0.52
	20			315-335	0.22
Cs ₂ ZrF ₆	280*			315-335	0.18
	430			320-340	0.55
Cs ₅ Zr ₄ F ₂₁ ·3H ₂ O	20			310-330	0.71
	280*			310-340	0.38
ZnZr ₂ F ₁₀ ·7H ₂ O	280*			320-340	0.28
	390			320-350	0.30
CaF ₂ (эталон)	300			420	0.21
	20			285	0.18

Примечание. Здесь и далее нагревание на воздухе в условиях термического анализа со скоростью 8-10 °C/мин.

*Изотермическое нагревание при указанной температуре. Скорость нагрева до нее 70 °C/мин.

Таблица П32. Люминесценция легированных фтороцирконатов [31]

Содержание добавки, ppm	Ag(I)		Pb(II)		Ce(III)	
	Максимальное излучение λ , нм	I , отн. ед.	Максимальное излучение λ , нм	I , отн. ед.	Максимальное излучение λ , нм	I , отн. ед.
			K_2ZrF_6			
0.00	285-298	1.11	285-298	1.11	285-298	1.11
0.2	291-292	1.35	-	-	-	-
0.5-0.6	291-292	1.56	290-305	2.00	-	-
1.0-3.7	-	-	290-305	1.88	276-281, 308-325	0.60 1.62
10-13	-	-	290-305	2.00	-	-
78	-	-	-	-	312 325	0.70 0.80
			Rb_2ZrF_6			
0.00	-	-	-	-	300-320	0.33
2.1	-	-	-	-	310 327	0.18 0.20
79	-	-	-	-	330-350	0.20
79 (375)	-	-	-	-	330-370	0.07

Таблица П33. Люминесценция фторофосфатоцирконатов [31]

Исходное соединение	Предельный размер частиц, мкм	Максимальное излучение λ , нм	I , отн. ед.
RbZrF ₂ PO ₄ ·0.5H ₂ O	0.2-0.4	310-320	0.17
RbZr ₃ F ₄ (PO ₄) ₃ ·1.5H ₂ O	0.4-1.6	-	-
RbZr ₃ F ₄ (PO ₄) ₃ ·1.5H ₂ O (400)	-	330	0.27
Rb ₃ H ₃ Zr ₃ F ₃ (PO ₄) ₅	0.5-2.2	318-320	0.45
Rb ₃ H ₃ Zr ₃ F ₃ (PO ₄) ₅ (400)	-	330-340	0.30
Rb ₃ H ₃ Zr ₃ F ₃ (PO ₄) ₅ :Ce	-	325, 350	0.20, 0.20
Rb ₂ Zr ₃ OF ₆ (PO ₄) ₂ ·2H ₂ O	-	310-320	0.17
CsH ₂ Zr ₂ F ₂ (PO ₄) ₃ ·2H ₂ O	1-13	-	-
CsH ₂ Zr ₂ F ₂ (PO ₄) ₃ ·2H ₂ O (450)	-	303-309	0.22
CsZr ₂ (PO ₄) ₃ *	-	315-336; 290	0.43, 0.68
α -CsZrF ₂ PO ₄ ·0.5H ₂ O: Pb	-	320	0.37
α -CsZrF ₂ PO ₄ ·0.5H ₂ O(250**)	-	305-307	0.40
α -CsZrF ₂ PO ₄ ·0.5H ₂ O(400**)	-	305-307	0.53
β -CsZrF ₂ PO ₄ ·0.5H ₂ O	0.3-5	310	0.27
α -CsZrF ₂ PO ₄ : H ₂ O	2-46	290 310-315, 330	0.25, 0.25
CsZr ₂ F ₆ PO ₄ ·4H ₂ O	~0.3	-	-
CsZr ₂ F ₆ PO ₄ ·4H ₂ O(510**)	-	335-340	0.35
Cs ₂ Zr ₃ OF ₆ (PO ₄) ₂ (630**)	-	315-325	0.44

Примечание. В скобках указана температура нагрева.

*Получен прокаливанием CsH₂Zr₂F₂(PO₄)₃·2H₂O при 970°C.

**Изотермическое прокалывание.

Таблица ПЗ4. Сопоставление люминесценции соединений гафния и циркония [31]

Исходное соединение	Hf			Zr	
	размер частиц, мкм	максимальное излучение λ , нм	I , отн. ед.	максимальное излучение λ , нм	I , отн. ед.
K_2MeF_6	-	270-280	1.11	290-300	1.11
Cs_2MeF_6	-	300-340	0.10	310-330	0.71
Rb_2MeF_6	-	290-320	0.10	300-320	0.33
$Rb_3H_3Me_3F_3(PO_4)_5$	0.1-0.8	350	0.02	350	0.30
$CsMeF_2PO_4 \cdot 0.5H_2O$	-	280	0.03	310	0.28
$CsH_2Me_2F_2(PO_4)_3 \cdot 2H_2O$	0.4-1.6	-	-	315-340	0.03
$CsH_2Me_2F_2(PO_4)_3 \cdot 2H_2O$ (810)	-	295	0.17	-	-
$CsMe_2(PO_4)_3$	-	290	0.67	315-336	0.43-0.68

ИК-спектры

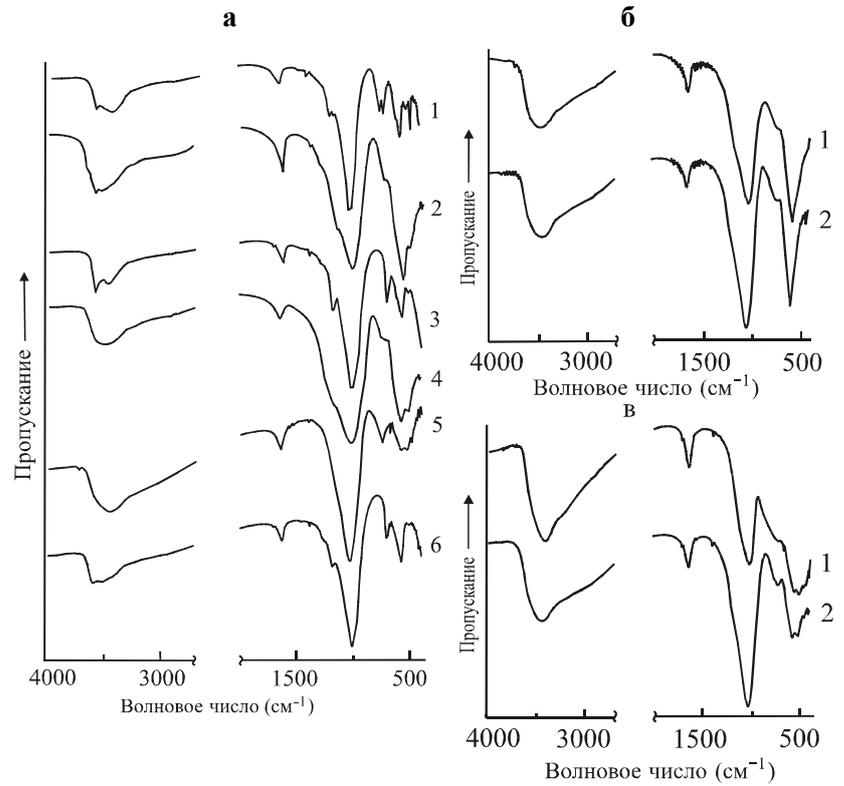


Рис. 11. ИК-спектры (получены О.А.Залкиндом) ФФТ: с калием (а): 1 – III, II; 2 – IV, II; 3 – V; 4 – VI, II; 5 – V, VII; 6 – I, II, VIII, IX; с рубидием (б): 1 – X, I; 2 – XI, I; с цезием (в): 1 – XII, I; 2 – XIII
 I – K_2TiF_6 ; II – $\text{K}_2\text{TiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$; V – $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_{2.5}\text{F}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
 VII – $\text{K}_3\text{Ti}_4\text{O}(\text{OH})\text{F}_7(\text{PO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; VIII – $\text{KTiF}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; XII – $\text{Cs}_2\text{Ti}_3\text{O}_2\text{F}_7\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; XIII – $\text{CsTi}_3\text{O}_3\text{F}_4\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Состав фаз III, IV, VI, VIII, X, XI не установлен

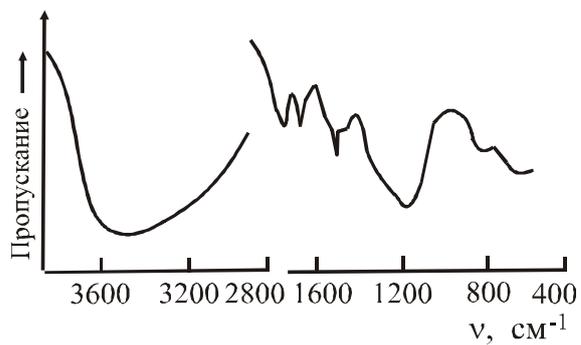


Рис. П2. ИК-спектр $Zr_3OF_3(PO_4)_2NO_3 \cdot (7-8)H_2O$ [51]

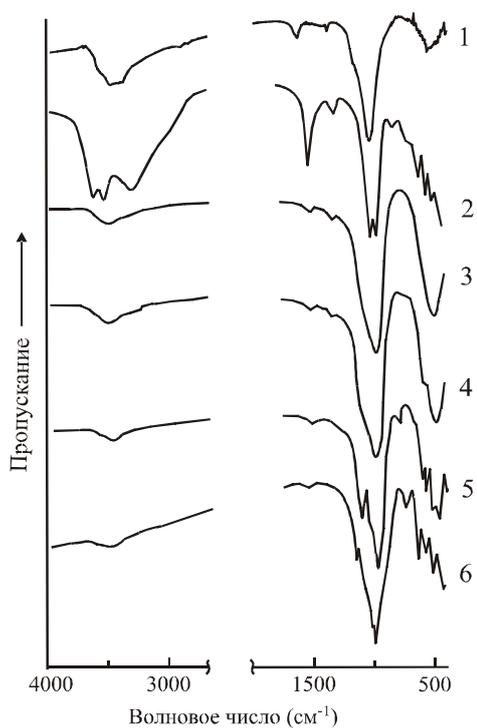


Рис. П3. ИК-спектры ФФЦН [52]:

1 – $NaH_2Zr_3F_3(PO_4)_4 \cdot 3H_2O$; 2 – $NaZr_2F_6PO_4 \cdot 4H_2O$; 3-6 –
 продуктов нагревания $NaZr_2F_6PO_4 \cdot 4H_2O$ до температуры 270°C, 360°C,
 470°C, 990°C соответственно

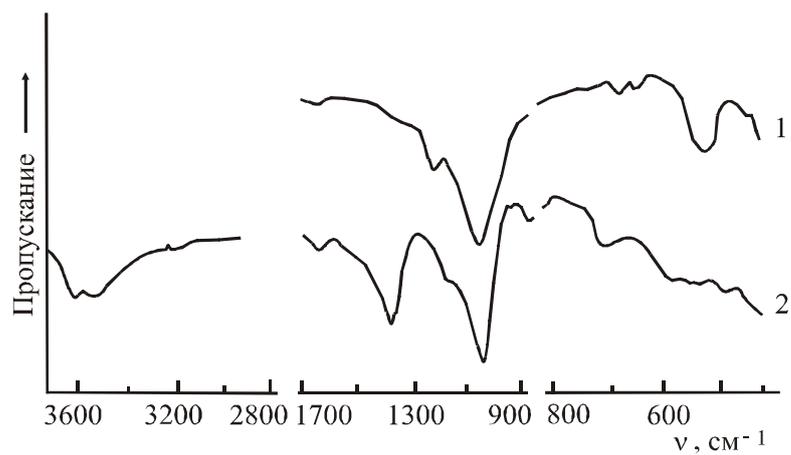


Рис. П4. ИК-спектры ФФЦК [56]:
 1 – $\text{K}_3\text{H}_3\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$; 2 – смесь $\text{KZr}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и KNO_3

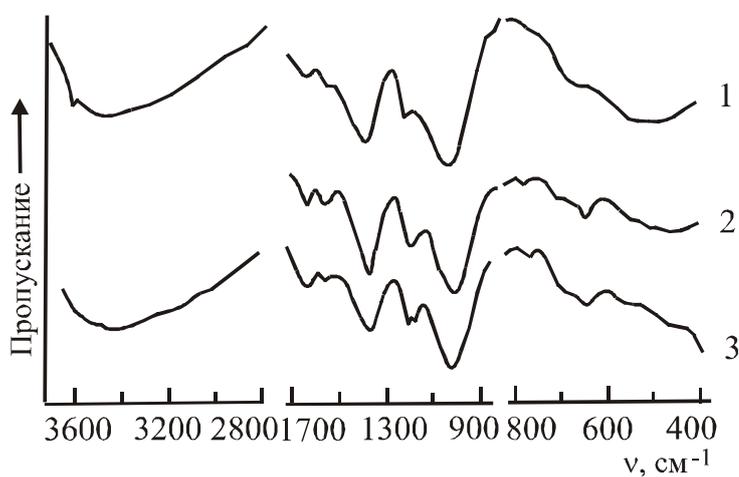


Рис. П5. ИК-спектры ФФНЦ калия [38]:
 1 – $\text{K}_4\text{Zr}_4\text{O}_{1.5}\text{F}_8(\text{PO}_4)_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 2 – $\text{K}_2\text{Zr}_3\text{O}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
 3 – $\text{KZr}_3\text{O}_{0.5}\text{F}_3(\text{PO}_4)_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

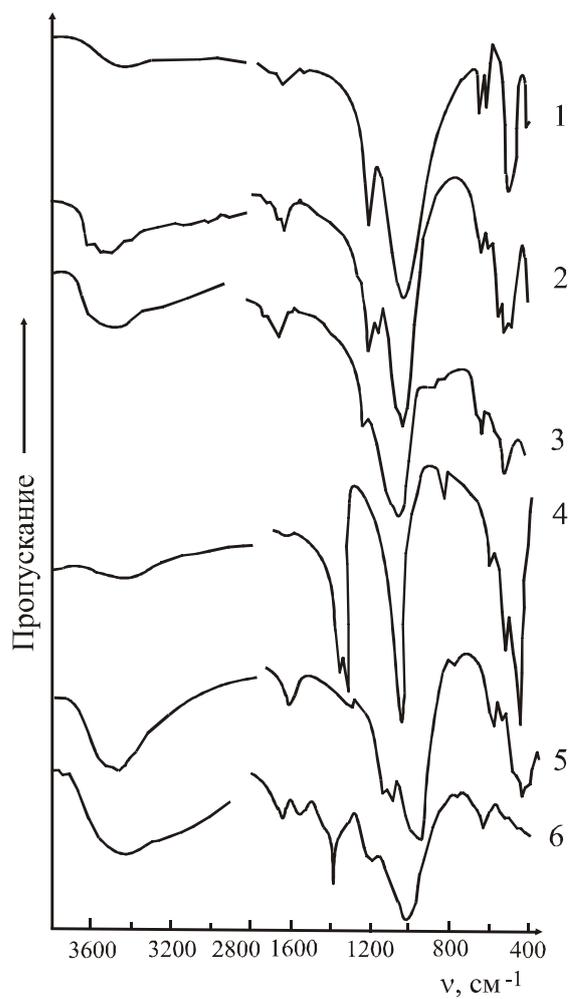


Рис. Пб. ИК-спектры ФФЦР [34, 51]:

1 – $\text{Rb}_3\text{H}_3\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$; 2 – $\text{RbZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$;
 3 – $\text{RbZr}_3\text{F}_4(\text{PO}_4)_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$; 4 – $\text{ZrF}_4 \cdot \text{RbNO}_3 \cdot \text{Rb}(\text{PO}_4)_{0.333}$;
 5 – $\text{Rb}_2\text{Zr}_3\text{OF}_6(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 6 – $\text{RbZr}_3\text{OF}_3(\text{PO}_4)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

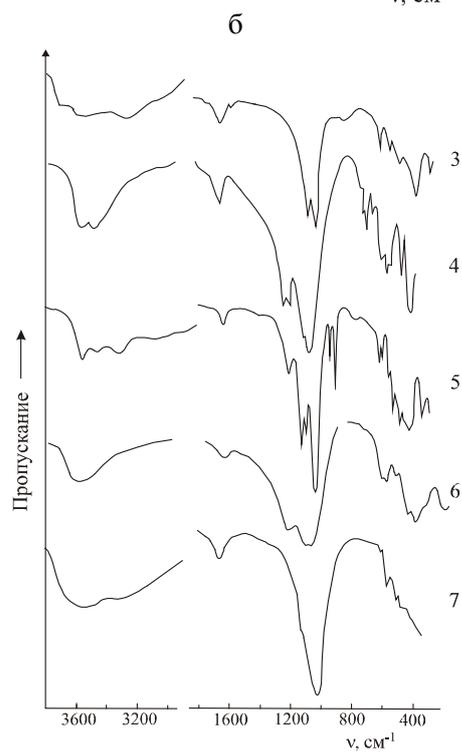
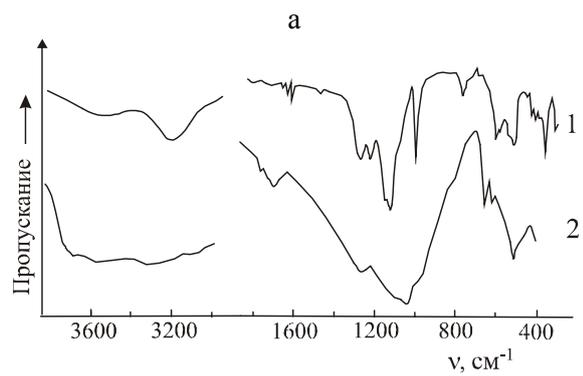


Рис. П7. ИК-спектры ФФЦЦ: а – кислых; б – средних;
 1 – $\text{CsHZrF}_3\text{PO}_4$; 2 – $\text{CsH}_2\text{Zr}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 3 – $\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;
 4 – $\alpha\text{-CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$; 5 – $\beta\text{-CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$; 6 – $\alpha\text{-CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
 7 – $\beta\text{-CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [48, 50]

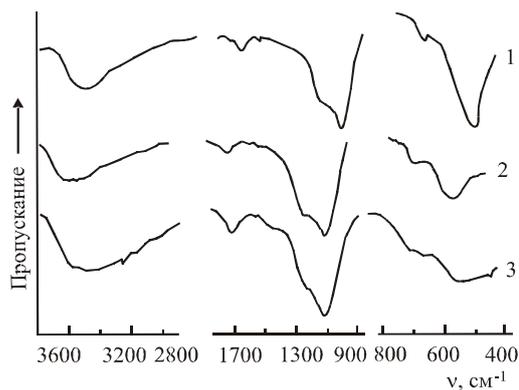


Рис. П8. ИК-спектры ФФЦ основного характера [49]:

1 – $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{OF}_6(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 2 – $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{O}_2\text{F}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$;
3 – $\text{CsZr}_3\text{O}_{1.25}\text{F}_4(\text{PO}_4)_2(\text{NO}_3)_{0.5} \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$

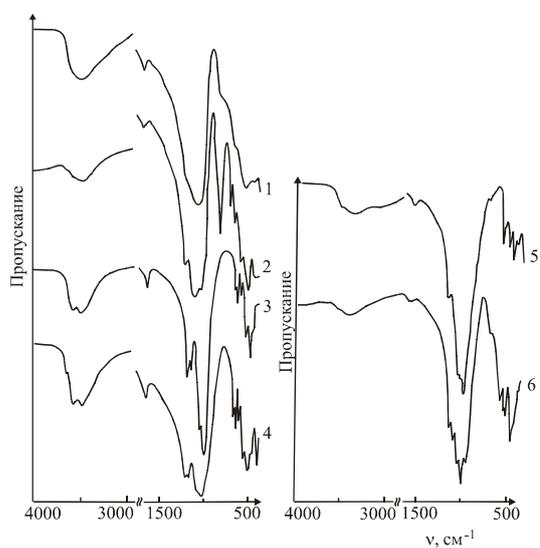


Рис. П9. ИК-спектры ФФЦ после нагревания [40]:

1 – $\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (400°C); 2 – $\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (510°C);
3 – $\text{CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (20°C); 4 – $\text{CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (400°C);
5 – $\text{CsH}_2\text{Zr}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (450°C), 6 – $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{OF}_6(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (630°C) (здесь и далее, кроме выделенного полужирным, приведены формулы исходных соединений; в скобках температура их нагревания)

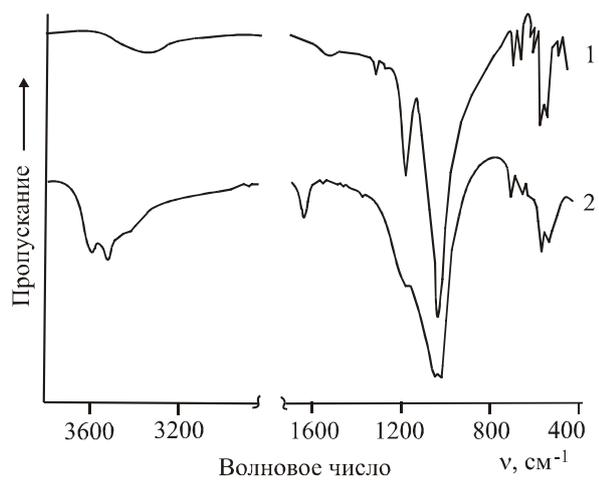


Рис. П10. ИК-спектры ФФГК [37]:
 1 – $K_3H_3Hf_3F_3(PO_4)_5$; 2 – $KHf_2F_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$

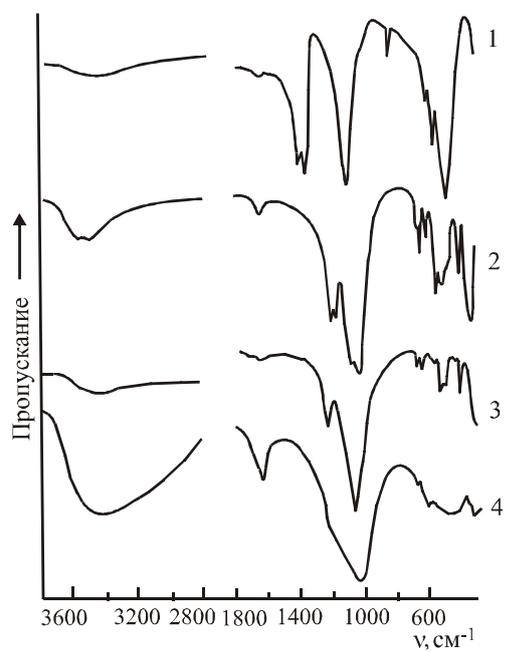


Рис. П11. ИК-спектры ФФГР [55]:
 1 – $HfF_4 \cdot Rb(PO_4)_{0.33} \cdot RbNO_3$; 2 – $RbHfF_2PO_4 \cdot 0.5H_2O$;
 3 – $Rb_3H_3Hf_3F_3(PO_4)_5$; 4 – $Hf_3O_2F_2(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$

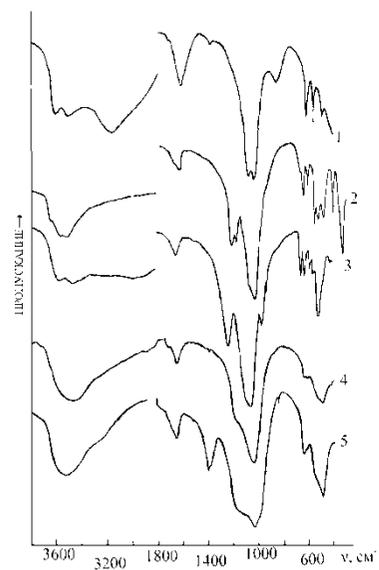


Рис. П12. ИК-спектры ФФГЦ [46]:

1 – $\text{CsHf}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 2 – $\text{CsHfF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$;
 3 – $\text{CsH}_2\text{Hf}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 4 – $\text{Cs}_2\text{Hf}_3\text{O}_{1.5}\text{F}_5(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;
 5 – $\text{Cs}_5\text{H}_4\text{Hf}_3\text{F}_7(\text{PO}_4)_{3.66}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

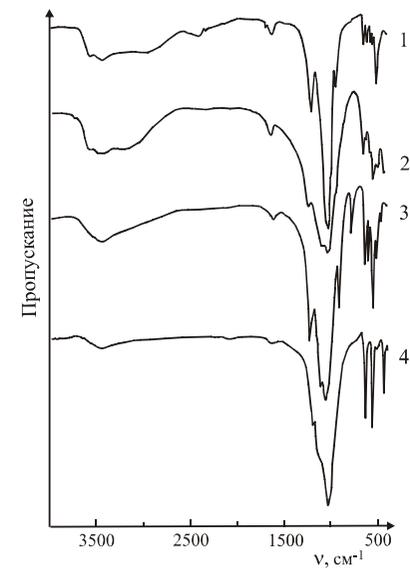


Рис. П13. ИК-спектры ФФГЦ $\text{CsH}_2\text{Hf}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и продуктов его нагревания [39]. Температура нагрева, °С:

1 – без нагревания; 2 – 250; 3 – 520
 $[\text{CsH}_2\text{Hf}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3]$; 4 – 1000 $[\text{CsHf}_2(\text{PO}_4)_3]$. В квадратных скобках указаны продукты нагревания

Кривые ТА

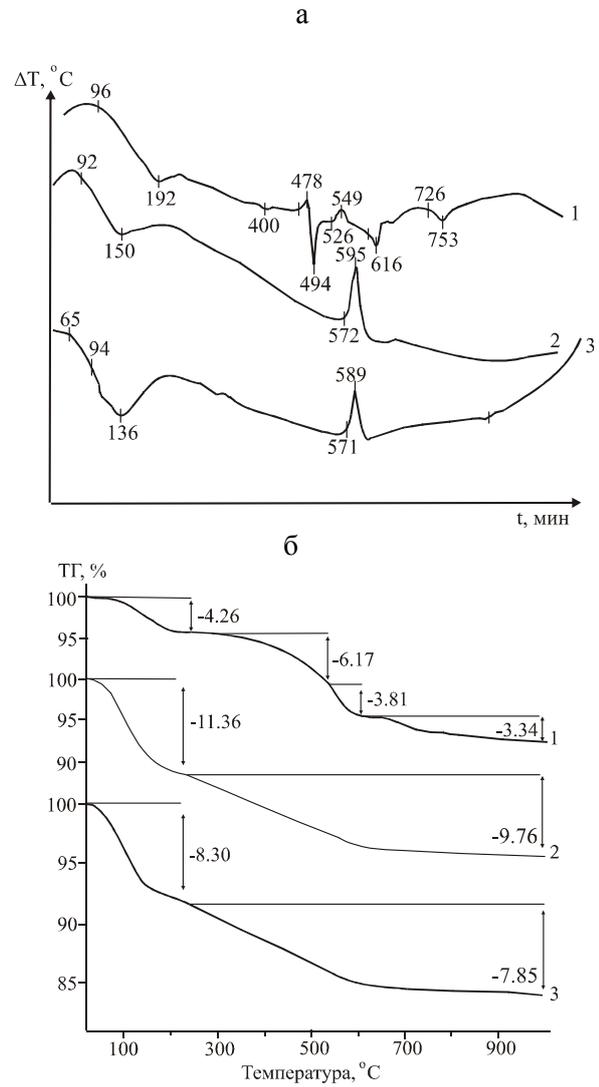


Рис. П14. Кривые ТА ФФТМ [45]: 1 – $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 \cdot 0.5\text{F}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 2 – $\text{K}_3\text{Ti}_4\text{O}(\text{OH})\text{F}_7(\text{PO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 3 – $\text{CsTi}_3\text{O}_3\text{F}_4\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; а – ДТА (навеска, г: 1, 2 – 0.08, 3 – 0.14); б – ТГ (навеска, г: 1 – 0.0066; 2 – 0.0067; 3 – 0.0096). Скорость нагревания $10^\circ\text{C}/\text{мин}$

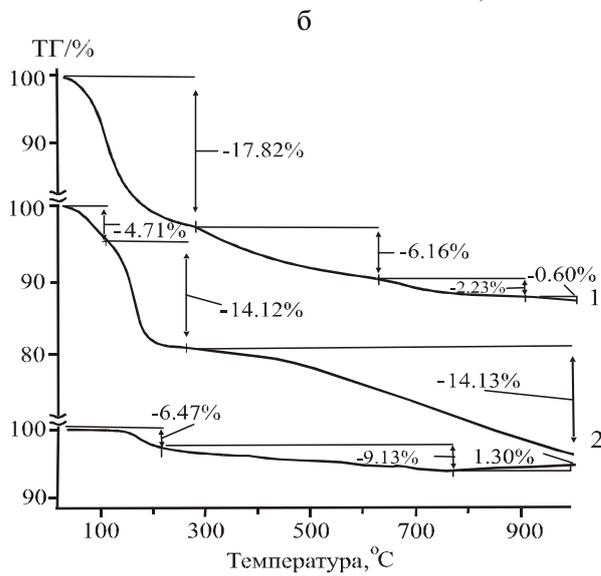
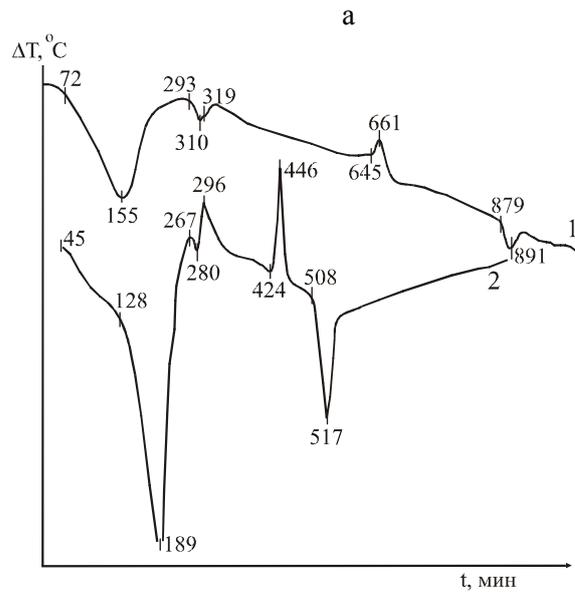


Рис. П15. Кривые ТА ФФЦН [52]:

а – ДТА; б – ТГ. Фазы: 1 – рентгеноаморфная; 2 – $\text{NaZr}_2\text{F}_6(\text{PO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 3 – $\text{NaH}_2\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Навеска, г: 1 – 0.26; 2 – 0.16. Скорость нагревания $9^\circ\text{C}/\text{мин}$

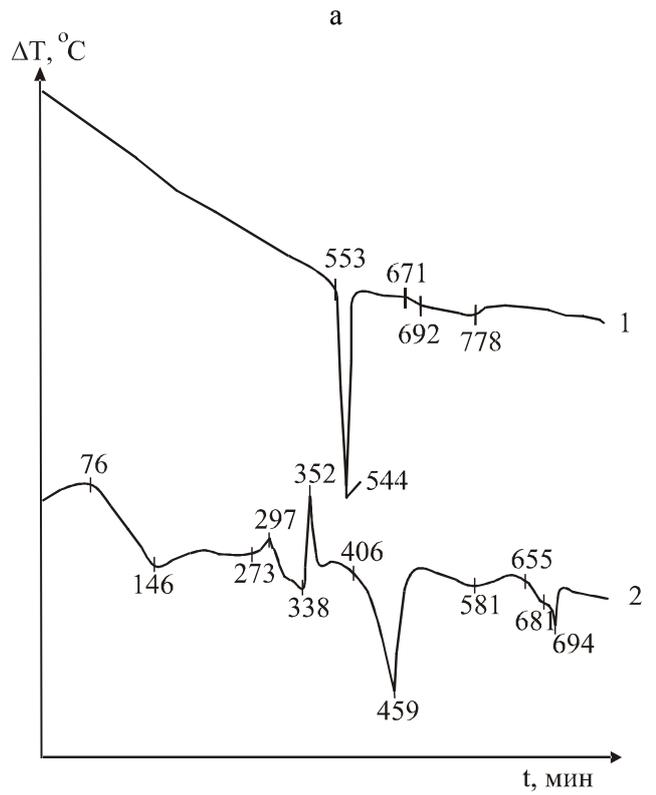


Рис. П16. Кривые ТА ФФЦК [38, 56]:

1 – $\text{K}_3\text{H}_3\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$; 2 – $\text{K}_4\text{Zr}_4\text{O}_{2,5}\text{F}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
а – ДТА (навеска, г: 1 – 0.20, 2 – 0.26); б – ТГ $\text{K}_3\text{H}_3\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$. Навеска, г:
1 – 0.20. Скорость нагревания $9^\circ\text{C}/\text{мин}$

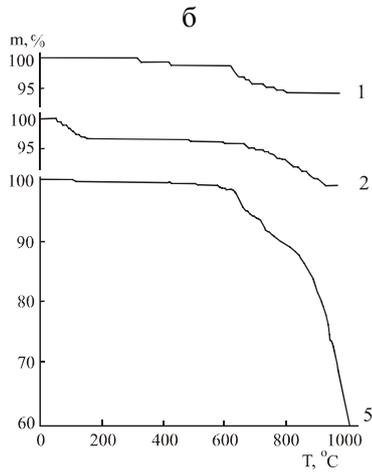
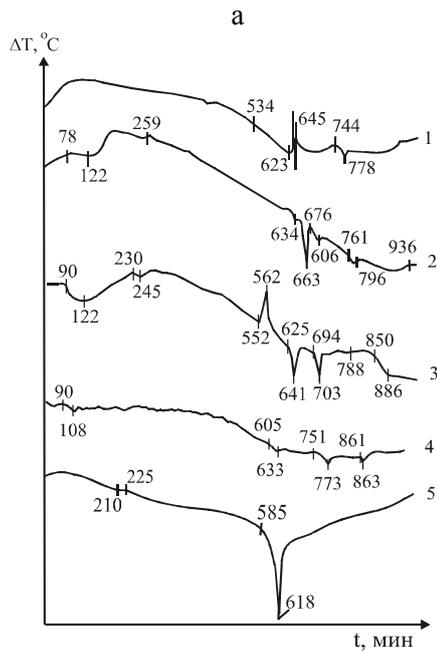


Рис. П17. Кривые ТА ФФЦР [34, 51]:

а – ДТА; б – ТГ; 1 – $\text{Rb}_3\text{H}_3\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$; 2 – $\text{RbZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$;
 3 – $\text{Rb}_2\text{Zr}_3\text{OF}_6(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 4 – $\text{RbZr}_3\text{F}_4(\text{PO}_4)_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$;
 5 – $\text{ZrF}_4 \cdot \text{Rb}(\text{PO}_4)_{0.33} \cdot \text{RbNO}_3$. Навеска, г: 1 – 0.11; 2 – 0.15; 3 – 0.16;
 4 – 0.14; 5 – 0.23. Скорость нагрева $9^\circ\text{C}/\text{мин}$

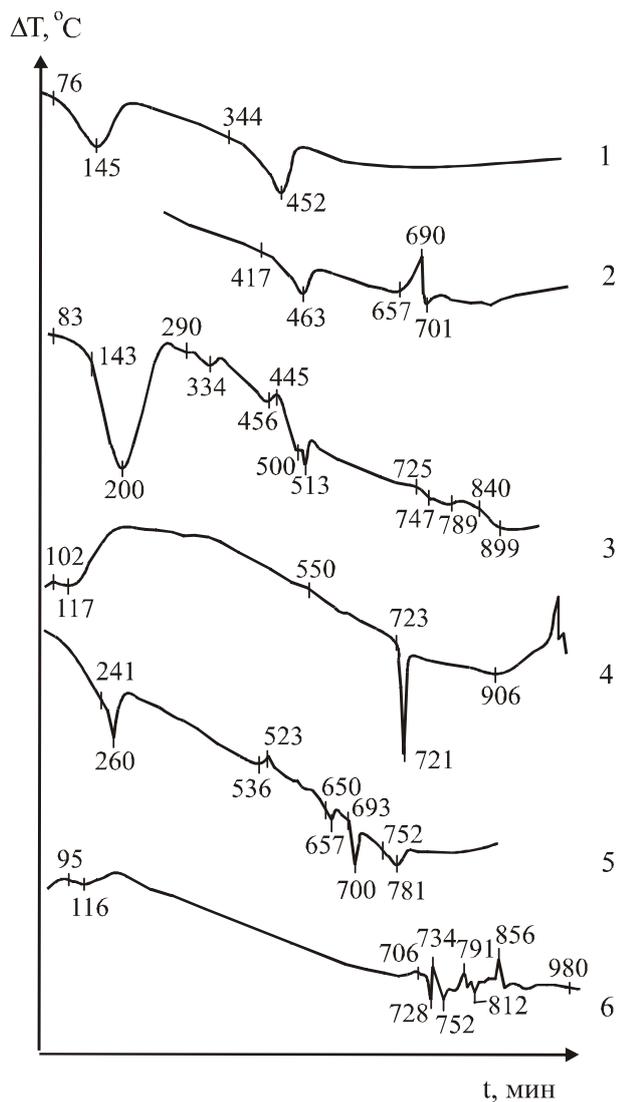


Рис. П18. Кривые ДТА кислого и средних ФФЦ [48, 50]:

1 – $\text{CsH}_2\text{Zr}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в отсутствие HF;
 2 – $\text{CsH}_2\text{Zr}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в присутствии HF; 3 – $\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;
 4 – $\alpha\text{-CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$; 5 – $\beta\text{-CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$; 6 – $\text{CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
 Навеска, г: 1 – 0.18; 2 – 0.17; 3 – 0.16; 4 – 0.20; 5 – 0.13; 6 – 0.15.
 Скорость нагревания $9^\circ\text{C}/\text{мин}$

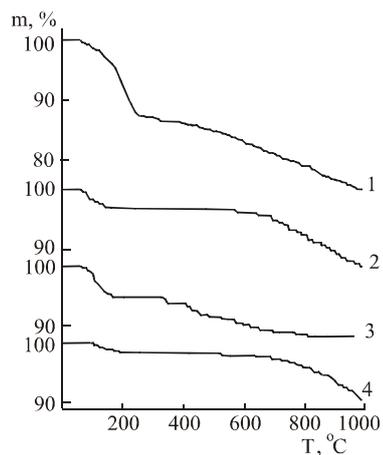


Рис. П19. Кривые ТГ ФФЦЦ [48, 50]:

1 – $\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 2 – $\alpha\text{-CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$;
 3 – $\text{CsH}_2\text{Zr}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 4 – $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{OF}_6(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Навеска, г:
 1 – 0.17; 2 – 0.12; 3 – 0.15; 4 – 0.24. Скорость нагревания $9^\circ\text{C}/\text{мин}$
 (перед записью кривой соединения изотермически нагревали при 250°C)

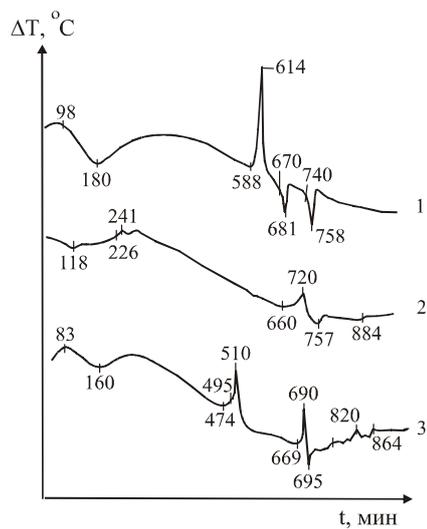


Рис. П20. Кривые ДТА ФФЦЦ основного характера [49]:

1 – $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{OF}_6(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 2 – $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{O}_2\text{F}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$;
 3 – $\text{CsZr}_3\text{O}_{1.25}\text{F}_4(\text{PO}_4)_2(\text{NO}_3)_{0.5} \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$. Навеска, г: 1 – 0.35; 2 – 0.154; 3 – 0.17.
 Скорость нагревания $9^\circ\text{C}/\text{мин}$

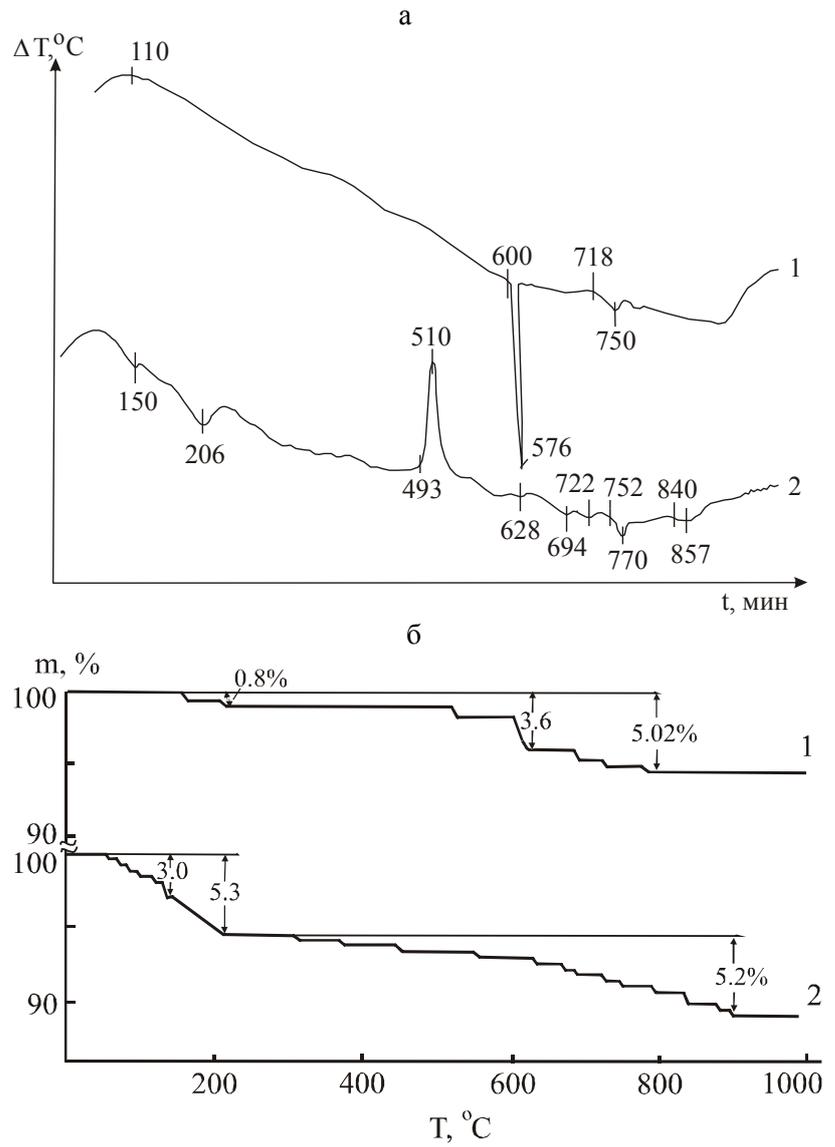


Рис. П21. Кривые ТА ФФГК [37]:
 а – ДТА; б – ТГ; 1 – $K_3HF_3F_3(HPO_4)_3(PO_4)_2$; 2 – $KHF_2F_3PO_4 \cdot 2H_2O$.
 Навеска, г: 1 – 0.17; 2 – 0.15. Скорость нагревания $9^\circ C/мин$

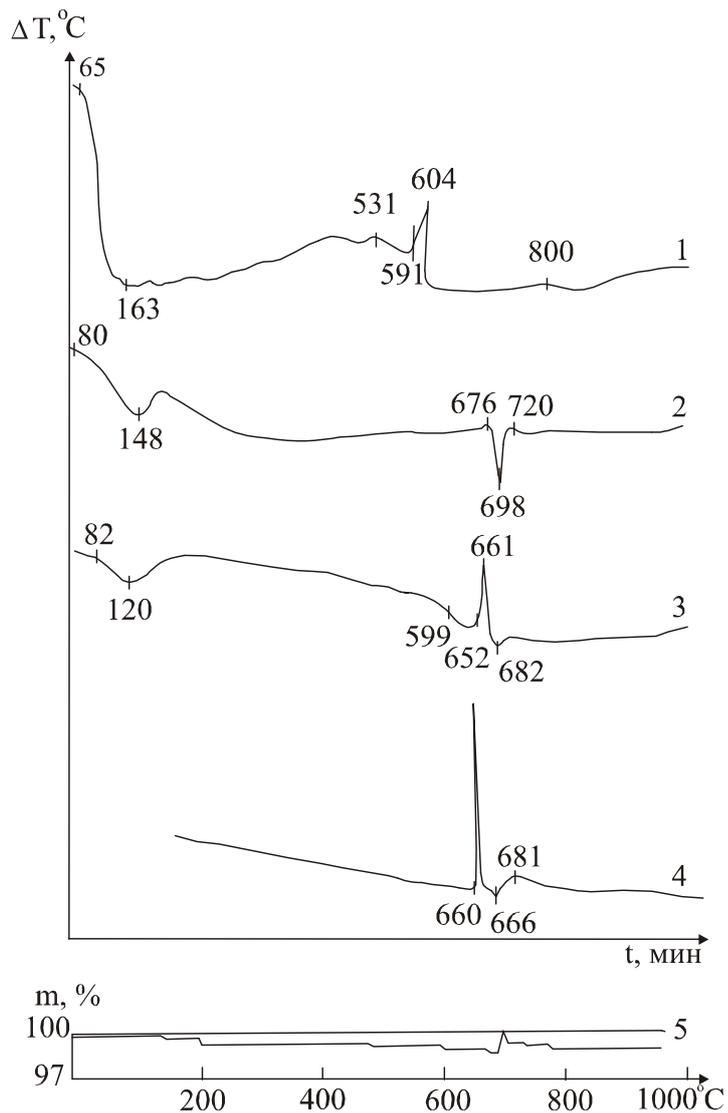


Рис. П22. Кривые ТА ФФГР [55]:

1-4 – кривые ДТА; 5 – кривая ТГ. (1 – $\text{Hf}_3\text{O}_{1.5}\text{F}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$;
 2 – $\text{RbHfF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (форма 1); 3 – $\text{RbHfF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (форма 2); 4, 5
 – $\text{Rb}_3\text{H}_3\text{Hf}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$. Навеска, г: 1 – 0.20; 2 – 0.19; 3 – 0.20; 4 – 0.14; 5 –
 0.15. Скорость нагревания, $^\circ\text{C}/\text{мин}$: 1, 2, 3, 5 – 9; 4 – 3

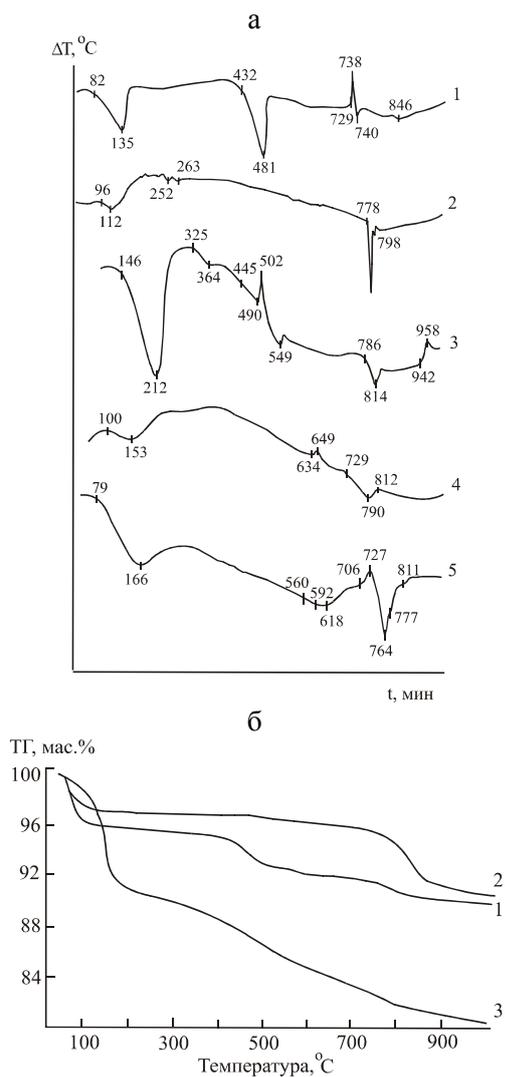


Рис. П23. Кривые ТА ФФГЦ [46]:

1 – $CsH_2Hf_2F_2(PO_4)_3 \cdot 2H_2O$; 2 – $CsHfF_2PO_4 \cdot 0.5H_2O$; 3 – $CsHf_2F_6PO_4 \cdot 4H_2O$; 4 – $Cs_2Hf_3O_{1.5}F_5(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$; 5 – $Cs_5H_4Hf_3F_7(PO_4)_{3.66}(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$; а – кривые ДТА (навеска, г: 1, 2 – 0.18; 3 – 0.22; 4 – 0.20; 5 – 0.35); б – кривые ТГ (навеска, г: 1-3 – 0.011). Скорость нагревания, $^\circ C/мин$: а – 9; б – 10

Спектры рентгенолюминесценции

Фторометаллаты

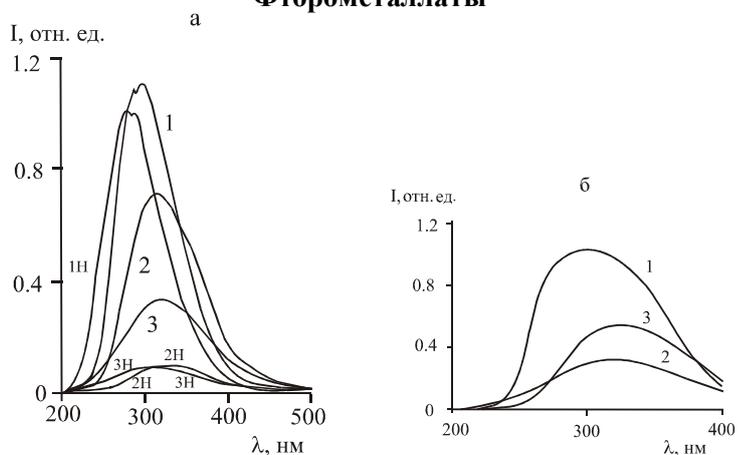


Рис. П24. Спектры фторометаллатов [31]:

а – 20°C; б – 400°C. 1 – K_2ZrF_6 , 1Н – K_2HfF_6 ; 2 – Cs_2ZrF_6 , 2Н – Cs_2HfF_6 ; 3 – Rb_2ZrF_6 , 3Н – Rb_2HfF_6

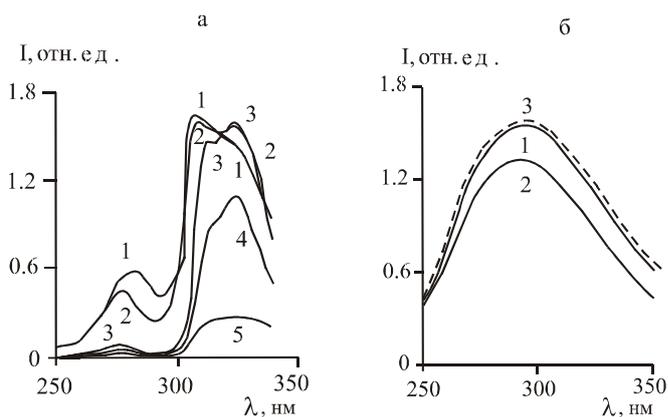


Рис. П25. Спектры легированного K_2ZrF_6 [16]:

а – добавка Se^{+3} , ppm: 1 – 1; 2 – 10; 3 – 50; 4 – 150; 5 – 200;
б – добавка Ag^{+1} , ppm: 1 – 0.1; 2 – 0.2; 3 – 0.5

Фторофосфатоцирконаты

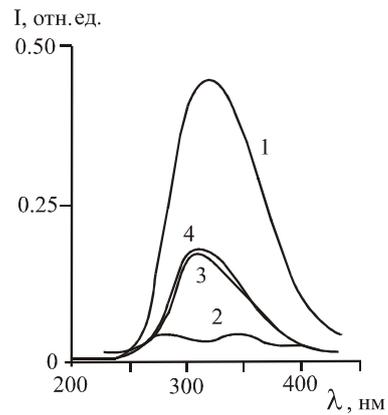


Рис. П26. Спектры ФФЦР [31, 34]:

1 – $\text{Rb}_3\text{H}_3\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$; 2 – $\text{ZrF}_4 \cdot \text{Rb}(\text{PO}_4)_{0.33} \cdot \text{RbNO}_3$;
 3 – $\text{Rb}_2\text{Zr}_3\text{OF}_6(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 4 – $\text{RbZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

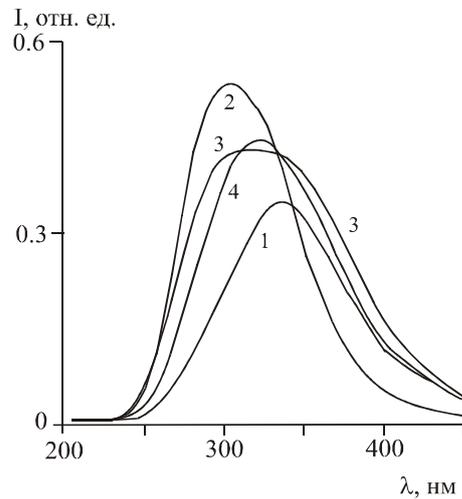


Рис. П27. Спектры ФФЦЦ после нагревания [41]:

1 – $\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (510°C); 2 – $\alpha\text{-CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (400°C);
 3 – $\text{CsH}_2\text{Zr}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (970°C); 4 – $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{OF}_6(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (630°C) (1, 2,
 4 – перед записью кривой соединения изотермически нагревали при 250°C)

Фторофосфатогафнаты

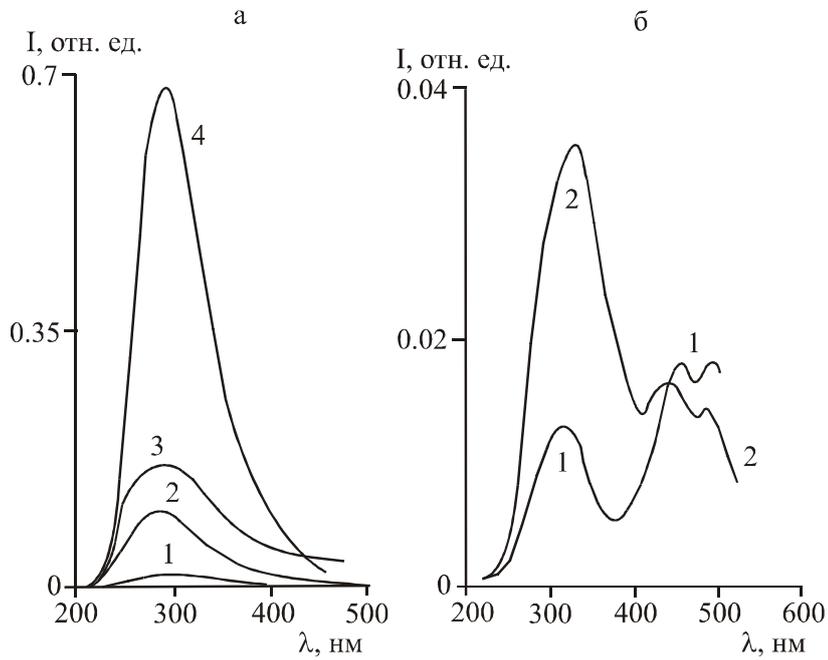


Рис. П28. Спектры ФФГЦ после нагревания [39]:

а – $\text{CsHf}_2\text{F}_2(\text{HPO}_4)_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1 – 400°C, 2 – 520°C, 3 – 810°C, 4 – 1000°C); б – после нагревания до 900°C (1 – $\text{Cs}_2\text{Hf}_3\text{O}_{1.5}\text{F}_5(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 2 – $\text{Cs}_5\text{H}_4\text{Hf}_3\text{F}_7(\text{PO}_4)_{3.66}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

ФОРМУЛЬНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Фторометаллаты

Титанаты

Li_2TiF_6 9
 LiCsTiF_6 144
 $\text{K}_2\text{TiF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 9, 11, 13, 141, 126, 152, 153, 159, 180, 190
 $\text{K}_{2.67}\text{TiO}_{0.67}\text{F}_{5.33}$ 82
 $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7$ 9
 Rb_2TiF_6 12, 152, 159, 180
 Cs_2TiF_6 9, 13, 126, 153, 180

Цирконаты

M_3ZrF_7 (M – Na, K, NH_4 , Rb) 22, 23, 27-29, 32, 106, 114, 115, 148, 155, 156, 160-162
 M_2ZrF_6 (M – Na, K, NH_4 , Rb, Cs) 20, 27-29, 32, 34, 40-42, 44, 65, 80, 89, 90, 102, 104-109, 111, 113-115, 126, 134, 142, 148, 154-156, 162, 186, 187, 189, 207
 $\text{M}_5\text{Zr}_3\text{F}_{17}$ 117
 $\text{M}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (M – Rb, Cs) 40, 41, 44, 80, 105-107, 115, 145, 157, 186
 $\text{MZrF}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M – K, NH_4 , Rb, Cs) 28, 29, 34, 80, 105-107, 114, 115, 117, 149, 157, 158, 186
 $\text{M}_3\text{Zr}_4\text{F}_{19}$ 117
 $\text{M}_2\text{Zr}_3\text{F}_{14}$ 117
 MZr_2F_9 117
 $\text{MZr}_3\text{F}_{13}$ 117
 $\text{M}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$ (M – Tl, K, Rb) 80, 105, 106, 115, 148, 186
 $\text{MZrOF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (K, Cs) 40-42, 84, 91, 114, 155
 $\beta\text{-Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$ 22-24, 106, 114, 156, 160, 177
 $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ 161
 $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 22, 23, 26, 49, 91, 114, 156, 157, 177
 $\delta\text{-KZrF}_5$ 28, 29, 34, 115, 157

γ -KZrF₅ 80, 105, 106, 186
K₂Zr₃O_{2.5}F₉·7H₂O 130
Cs₂Zr₃F₁₄·1.5H₂O 80, 114, 115
Li₂Mg(ZrF₆)₂·4H₂O 18, 135
LiK₁₀Zr₆F₃₅·2H₂O 18, 135
NH₄)_{4.5}M_{4.5}Zr₆F₃₃·3H₂O (M – Li, K, Rb, Cs) 18, 133
(NH₄)₄MZr₃F₁₇·2HF (M – Li, Na) 29
(NH₄)_{4.5}M_{4.5}Zr₆F₃₃·3H₂O (M – Li, K, Rb, Cs) 16
ZnZrF₆·6H₂O 114
ZnZr₂F₁₀·7H₂O 107, 186

Гафнаты

M₄HfF₈·nH₂O (Na, K) 49
M₂HfF₈·nH₂O (M – Zn, Cd, Co, Ni) 49
M₃HfF₇ (M – Li, Na, K, Rb, Cs, NH₄) 49, 102, 147, 142
M_{1.5}HfF₇·nH₂O (M – Zn, Cd, Co, Ni) 49
M₂HfF₆ (M – Na, K, NH₄, Rb, Cs, Tl, NH₄, Cu) 49-55, 113, 115, 126,
172, 189, 207
MHfF₆·nH₂O (M – Cu, Zn, Cd) 49
M₅Me₃F₁₇ 117
M₃Hf₂F₁₁·nH₂O (M – Na, K) 48, 49
M₇Hf₆F₃₁·nH₂O (M – Na, K) 49, 50
MHfF₅·nH₂O (M – Na, K, Rb) 117
M₃Hf₄F₁₉ 117
MHf₂F₉ (M – K, Rb) 49, 117
M₂Hf₃F₁₄ 117
MHf₃F₁₃ 117
Na₁₅Hf₄F₃₁·nH₂O 48
Rb₅Hf₄F₂₁ 48
Cs₅Hf₂F₁₃ 48
Cs₆Hf₅F₂₆·4H₂O 48
(NH₄)₆MHf₄F₂₃ (M – Na, K, Rb, Cs) 49, 133

Фосфаты, фосфатометаллаты

Соединения титана

β -Ti(PO₄)(H₂PO₄) 9
Ti₂H(PO₄)₃·5H₂O 117

$\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 24, 81, 117
 $\text{Ti}(\text{OH})_{1.36}(\text{HPO}_4)_{1.32} \cdot 2.3\text{H}_2\text{O}$ 9
 $\text{Ti}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 9
 $\text{Ti}(\text{OH})\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 117
 $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 9
 $\text{TiO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 9
 $\text{Ti}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 9, 117
 $\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{NH}_3$ 9
 $\text{MTiH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (M – Li, Na, K) 117
 $\text{MTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (M – Li, Na, K) 82, 148
 $\text{Li}_2\text{Ti}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 81
 $\text{Na}_{12}\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_8$ 9
 $\text{K}_3\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_5$ 9
 MTiOPO_4 (M – K, Rb, Cs) 9, 38, 82, 102, 145, 148, 149
 $(\text{NH}_4)_2\text{Ti}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 117
 $(\text{NH}_4)_2\text{Ti}_3\text{O}_2(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2$ 9
 $\text{K}_2\text{M}^{2+}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (M^{2+} – Mn, Co) 9, 149
 $\text{CaTi}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 117
 $\text{CaFeTi}(\text{PO}_4)_3$ 10
 $\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0.5(\text{NH}_2)_2(\text{CH}_2)_3$ 9

Соединения циркония

$\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 117
 $\text{ZrO}_2 \cdot m\text{P}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 18
 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 18, 22-24, 26, 28, 29, 34, 81, 99, 117, 156-158, 181, 175
 $\text{Zr}(\text{OH})_3(\text{HPO}_4)_{0.5}$ 32
 $(\text{ZrO})(\text{HPO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 117
 $\text{Zr}(\text{OH})_{0.4}(\text{PO}_4)_{1.2} \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$ 117
 ZrOHPO_4 18, 32
 $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ 83, 90, 91, 102
 $\text{Zr}_3\text{O}_4(\text{PO}_4)_{1.33} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 40-42, 117, 123, 154, 160
 $\text{MZr}(\text{HPO}_4)\text{PO}_4$ 117
 $\text{M}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M – Na, K, NH₄, Rb, Cs) 19, 84, 85, 91, 99, 117
 $\text{MZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (M – H, H₃O, Li, Na, K, Rb, Cs, Cu) 18, 19, 56, 73, 74, 83-85,
 88, 89, 91, 92, 95, 99,
 101, 111, 112, 114,
 115, 117, 133, 142,
 144, 147, 148, 161,
 169, 170, 188, 189

$MZr_4(PO_4)_6$ (M – Mg, Ca, Sr, Ba) 19, 148
 $MMe_3(PO_4)_{4.33}$ 119
 $Li_{1+x}Zr_{2-x}In_x(PO_4)_3$ (x=0-1) 144
 $Na_5Zr(PO_4)_3$ 83, 161
 $NaZr(HPO_4)PO_4 \cdot 5H_2O$ 117
 $NaZr_5(PO_4)_7$ 83, 91, 161
 $NaZr(HPO_4)PO_4 \cdot 5H_2O$ 117
 $\gamma-NH_4Zr(HPO_4)PO_4$ 117
 $Cs_3Zr_{1.5}(PO_4)_3$ 89, 91, 102, 168-170, 176
 $CaZr(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 81
 $CaZr_4(PO_4)_6$ 45
 $Cs_2Mn_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ 142
 $M_{1-x}Zr_2(PO_4)_{3-x}(MoO_4)$ 145

Соединения гафния

$Hf(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$ 49, 50, 81, 117
 $Hf(OH)PO_4$ 49
 $HfO(H_2PO_4)_2$ 49
 $Hf_2O(PO_4)$ 49
 $NaHf(HPO_4)(PO_4) \cdot nH_2O$ 49, 117
 $MHf_2(PO_4)_3$ (M – Na, K, Rb, Cs, Cu) 48, 49, 52, 92-99, 102, 114,
 117, 176, 185, 189, 197
 $M_2Hf(PO_4)_2 \cdot nH_2O$ (M – Na, K, Rb) 45, 49, 92-99, 117
 $Cs_3Hf_{1.5}(PO_4)_3$ 96, 98
 $M_{0.5}K_{0.5}Hf_2(PO_4)_3$ (M – Li, Na) 49, 144

Фторофосфаты

$Ti^{III}Ti^{IV}F(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ 65, 144
 $Zr_3O_2F_2(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ 115
 $ZrFPO_4 \cdot nH_2O$ 124
 $ZrFPO_4(CH_3)_2SO$ 74
 $HfF_2(PO_4)_{0.66} \cdot nH_2O$ 115
 $Hf_3O_2F_2(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ 53, 54, 56, 87, 92, 98, 115, 121, 123, 127, 179,
 184, 196, 205

Фторофосфатометаллаты

Титанаты

$\text{Na}_3[\text{Ti}_2\text{P}_2\text{O}_{10}\text{F}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 149
 $\text{K}_{16}[\text{Ti}_{10}\text{P}_4\text{O}_{16}\text{F}_{44}]$ 65, 151
 $\text{KTiF}_2\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ усл 11, 14, 15, 159, 190
 $\text{NH}_4\text{K}_3\text{Ti}_2\text{PO}_4\text{F}_9$ 65, 82
 $(\text{NH}_4)_{0.16}\text{K}_{1.84}[\text{Ti}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_2(\text{PO}_3\text{OH})]$ 16, 65, 66, 82, 151
 $(\text{NH}_4)_x\text{K}_{4-x}[\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_4\text{F}_9]$ ($x=0, 0.70, 1.00, 1.25$) 66, 151
 $\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_4\cdot\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_{10}$ 65, 150
 $\text{Ti}_4(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4\text{F}_2\cdot\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 151
 $\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_4\cdot\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_{12}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 144

Цирконаты

$\text{NaZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4$ 185
 $\text{NaZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 19, 22-26, 50, 61-63, 69, 72, 83, 86, 91, 99, 100, 118, 119, 156, 157, 161, 177, 181, 185, 191, 199
 $\text{NaH}_2\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 22-25, 61-64, 69, 71, 72, 91, 156, 160, 177, 181, 191, 199
 $\text{KZrF}_2\text{PO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 124
 $\text{KZr}_3\text{F}_4(\text{PO}_4)_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 119, 172
 $\text{K}_3\text{H}_3\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$ 28, 29, 31, 38, 56, 61, 63-65, 68, 69, 71, 72, 83, 86, 91, 96, 99, 100, 114, 117, 120, 126, 129, 156, 158, 162, 177, 181, 192, 200
 $\text{KZr}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 27-29, 119, 129, 155, 162, 177, 192
 $(\text{NH}_4)_4\text{ZrF}_2(\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 21
 $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}(\text{PO}_4)_2\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 21, 66
 $\text{Rb}_3\text{H}_3\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$ 35-38, 61, 61, 64, 68, 69, 71, 72, 84, 85, 91, 99, 100, 110-112, 114, 117, 120, 124, 127, 156, 163, 177, 182, 188, 189, 192, 201, 208
 $\text{RbZrF}_2\text{PO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 34-38, 44, 63, 65, 84-86, 91, 99, 111, 114, 115, 120, 123, 126, 127, 156, 163, 177, 182, 188, 193, 200, 208
 $\text{RbZr}_3\text{F}_4(\text{PO}_4)_3\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ усл 35-37, 39, 69, 71, 72, 85, 87, 91, 100, 111, 119, 127, 156, 163, 178, 182, 188, 193, 201
 $\text{CsHZrF}_3\text{PO}_4$ 40, 41, 44-48, 51, 60-64, 67-69, 71, 72, 115, 117, 120, 158, 165, 167, 177, 183, 194

$\text{CsZrF}_2\text{PO}_4$ 89
 $\alpha, \beta\text{-CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 40, 41, 43, 48, 60, 63, 68-72, 86, 87, 89, 91,
 92, 99, 100-102, 110-112, 114, 120, 126,
 127, 155, 157, 166, 168, 177, 182, 185, 188,
 189, 194, 195, 202, 203, 208
 $\alpha, \beta\text{-CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 40, 41, 43-46, 48, 60, 67-69, 71, 72, 90, 92, 102,
 115, 123, 154, 167, 177, 182, 185, 188, 194, 202
 $\text{Cs}_{0.70}\text{ZrF}(\text{PO}_4)_{1.23} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 44, 45, 48, 119, 158, 167, 177
 $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{F}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ 40-42, 48, 155, 177
 $\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4$ 185
 $\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 24, 40, 41, 44, 46, 48, 63, 67-69, 71-73, 75, 76, 78-
 80, 87-92, 98, 100, 102, 111, 112, 115, 118, 119,
 127, 157, 166, 168, 169, 182, 183, 185, 188, 194,
 195, 202, 203, 208
 $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_{3.69} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 119
 $\text{CsHZr}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_{2.66} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 44, 45, 48, 158, 177
 $\text{CsH}_2\text{Zr}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3$ 101
 $\text{CsH}_2\text{Zr}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 40, 41, 44-46, 48, 69, 71, 72, 85, 86, 88, 90-
 93, 99, 102, 111, 112, 114, 115, 119, 126,
 127, 157, 158, 165, 170, 177, 183, 185, 188,
 189, 194, 195, 202, 203, 208
 $\text{CsHZr}_2\text{F}(\text{PO}_4)_3$ 88, 92, 101, 112, 183, 185
 $[\text{amH}_n]_{1/2}[\text{Zr}_2(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 21, 94
 $[\text{amH}_n]_{1/2}[\text{Zr}_2(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 21
 $[(\text{H}_2\text{en})_{0.5}][\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 21, 147

Гафнаты

$\text{K}_3\text{H}_3\text{Hf}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$ 50-52, 60-64, 68, 71, 86, 92, 98, 99, 115, 117, 120,
 126, 171, 179, 184, 196, 204
 $\text{KHf}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)_2$ 185
 $\text{KHf}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 28, 29, 50-52, 60, 63, 67, 87, 92, 100, 101, 119,
 126, 171, 179, 184, 185, 196, 204
 $\text{Rb}_3\text{H}_3\text{Hf}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$ 53, 54, 56, 60-64, 68, 71, 86, 99, 114, 115, 117,
 120, 123, 127, 171, 173, 179, 184, 189, 196, 205
 $\alpha, \beta\text{-RbHf}_2\text{F}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 53-56, 59, 60-63, 67, 73-78, 80, 86, 93, 98,
 99, 115, 120, 126, 127, 156, 171, 173, 184,
 196, 205
 $\text{CsHf}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 57-61, 63, 67, 73, 75, 76, 78-80, 87, 96-98, 100,
 127, 174, 175, 179, 184, 197, 206

$\text{CsHfF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 19, 57-63, 73, 74-78, 80, 86, 96, 97, 99, 113-115, 120, 126, 127, 174, 175, 179, 184, 189, 197, 206
 $\text{CsH}_2\text{Hf}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3$ 101
 $\text{CsH}_2\text{Hf}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 57-62, 64, 86, 94, 97-99, 101, 102, 113-115, 119, 126, 127, 174, 175, 179, 184, 185, 189, 197, 206, 209
 $\text{CsHHf}_2\text{F}(\text{PO}_4)_3$ 91, 94-98, 113, 176, 185, 197

Оксо(гидроксо)фторофосфатометаллаты

$\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_{2.5}\text{F}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 11, 14, 15, 55, 61-63, 82, 87, 98, 100, 122, 126, 152, 157, 159, 177, 180, 190, 198
 $\text{K}_3\text{Ti}_4\text{O}(\text{OH})\text{F}_7(\text{PO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 11, 14, 16, 82, 86, 100, 122, 126, 152, 153, 180, 190, 198
 $\text{Cs}_2\text{Ti}_3\text{O}_2\text{F}_7\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 13, 14, 17, 82, 122, 126, 153, 177, 180, 190
 $\text{CsTi}_3\text{O}_3\text{F}_4\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 13, 14, 17, 82, 86, 100, 121, 153, 180, 190, 198
 $\text{NaZrO}_{0.5}\text{FPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ усл 23, 26, 82, 91, 98, 122, 178
 $\text{Rb}_2\text{Zr}_3\text{OF}_6(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 34-37, 85, 86, 111, 122-124, 155, 182, 188, 193, 201, 208
 $\text{Cs}_3\text{Zr}_3\text{O}_{1.5}\text{F}_6(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 155, 167
 $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{OF}_6(\text{PO}_4)_2$ 91, 92, 101, 112, 188
 $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{OF}_6(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 40-42, 48, 89-92, 100, 101, 112, 115, 122-124, 155, 170, 178, 183, 185, 195, 203, 208
 $\text{CsZr}_2\text{O}_{0.5}\text{F}_5\text{PO}_4$ 89, 92, 101, 112, 183
 $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{O}_{1.5}\text{F}_5(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 40-42, 48, 122, 178
 $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{O}_2\text{F}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 39-41, 48, 86, 90, 100, 102, 105, 122, 123, 127, 155, 178, 183, 195, 203
 $\text{CsZr}_3\text{O}_{1.5}\text{F}_4(\text{PO}_4)_2$ 91
 $\text{Cs}_2\text{Hf}_3\text{O}_{1.5}\text{F}_5(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 57, 58, 60, 96, 97, 114, 115, 122, 123, 175, 184, 197, 206, 209

Фторофосфатонитраты

$\text{Zr}_3\text{OF}_3(\text{PO}_4)_2\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ усл 35-37, 70-72, 121, 123, 127, 154, 178, 181, 191
 $\text{K}_4\text{Zr}_4\text{O}_{2.5}\text{F}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 28-30, 32, 70, 72, 84, 91, 130, 154, 178, 181, 192, 200
 $\text{KZr}_3\text{O}_{1.5}\text{F}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 28-30, 84, 121, 130, 154, 178, 181, 192

$K_2Zr_3O_3F_2(HPO_4)_2(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ 23, 28-30, 115, 122, 130, 154, 178, 181, 192
 $Rb_3Zr_3F_{12}PO_4 \cdot RbNO_3 \cdot (ZrF_4 \cdot Rb(PO_4)_{0.33} \cdot RbNO_3)$ 35, 36, 43, 62, 67, 68, 70-72, 85, 86, 89, 110, 115, 119, 123, 126, 127, 132, 155, 164, 178, 181, 193, 201, 208
 $RbZr_3OF_3(PO_4)_2(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ усл 35-37, 70, 121, 123, 127, 154, 164, 178, 182, 193
 $CsZr_3O_{1.25}F_4(PO_4)_2(NO_3)_{0.5} \cdot 4.5H_2O$ 39-42, 47, 90-92, 121, 123, 154, 170, 183, 195, 203
 $Cs_5H_4Hf_3F_7(PO_4)_{3.66}(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 57, 58, 60, 96-98, 114, 115, 120, 123, 179, 184, 197, 206, 209
 $HfF_4 \cdot Rb(PO_4)_{0.33} \cdot RbNO_3$ 53-56, 62, 67, 68, 71, 93, 98, 102, 115, 119, 123, 132, 155, 171, 179, 184, 196

Прочие

B_2O_3 95
 TiO_2 82
 $TiOCl_2$ 9
 ZrO_2 21, 42, 83-85, 89-91, 99, 102, 161, 168-170
 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 40, 41, 46, 169, 180, 183
 $ZrO(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ 21, 46, 169
 $K_2Zr_2O_5$ 91
 HfO_2 93, 96, 98, 102, 176
 $HfO(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ 50
 $CsHf_2O_{4.5}$ 96, 98
 Cs_2CO_3 88
 KNO_3 29, 154, 155, 162, 192
 $RbNO_3$ 35, 36, 163
 $CsNO_3$ 39-42, 90, 123, 126, 154, 155, 167
 H_3PO_4 21
 $\beta, \gamma-Li_3PO_4$ 14, 180
 $Na(Sr, B)[PO_4]$ (минерал ольгит) 110
 $FePO_4 \cdot 2H_2O$ 14
 $InPO_4 \cdot 3H_2O$ 14
 $KMgPO_4 \cdot 6H_2O$ 14
 $MNiPO_4$ (M – K, NH_4) 14
 $(NH_4)_2HPO_4$ 88
 $Li_2M^{III} [H(PO_4)_2]$ (M^{III}-Fe, Sc, In) 145

$(\text{NH}_4)_2[\text{Re}_2(\text{HPO}_4)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 146
 ZnS 102, 103
 CdS 102
 CaSO_4 103
 BaSO_4 92, 104, 110, 112
 LiF 21
 NaF 104
 RbF 93, 98
 CaF_2 92, 104, 107, 111-114, 186
 $\text{ZrF}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 90, 110, 114, 115, 117
 $\text{HfF}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 117
 K_2UF_6 147
 $\text{Na}_5\text{Cr}(\text{PO}_4)_2\text{F}_2$ 142
 $\text{M}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{M}(\text{Cl}, \text{F})_2$ (апатит) 65
 KCl 13, 14, 152, 159
 BaFCl 140
 YAlO_3 103
 $\text{MZr}_2\text{F}_9(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{M}_2\text{SO}_4$ (M – K, Rb) 20, 46
 α -, β - $\text{K}_3\text{ZrF}_5\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 129
 $\text{K}_3\text{ZrF}_3(\text{SO}_4)_2$ 129
 $\text{K}_2\text{ZrF}_4\text{SO}_4$ 129
 α -, β -, γ - $\text{K}_2\text{ZrF}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 129
 $\text{K}_2\text{ZrF}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 129
 $\text{K}_5\text{Zr}_3\text{F}_7\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 129
 $\text{K}_3\text{Zr}_2\text{F}_7(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 129
 $\text{K}_3\text{Zr}_2\text{F}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 129
 $\text{K}_6\text{Zr}_4\text{F}_4(\text{OH})_4(\text{SO}_4)_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 130
 $\text{K}_3\text{Zr}_2\text{F}_2\text{OH}(\text{SO}_4)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 130
 $\text{K}_{10}\text{Zr}_8\text{O}_7\text{F}_{16}(\text{SO}_4)_6 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ усл 130
 $\text{KZrOF}_2\text{SO}_4(1-2)\text{H}_2\text{O}$ усл 130
 $\text{Zr}_2\text{O}_2\text{F}_2\text{SO}_4(3-5)\text{H}_2\text{O}$ усл 130
 $\text{K}_3\text{ZrF}_5\text{C}_2\text{O}_4$ 129
 $\text{K}_2\text{ZrF}_4\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 129
 $\text{KZrF}_3\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 129
 $\text{KZr}_2(\text{OH})_3\text{F}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ усл 130
 $\text{Zr}_4\text{O}_3\text{F}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 130

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
ПРЕДИСЛОВИЕ.....	5
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	6
ВВЕДЕНИЕ.....	7
Глава 1. Фазообразование в системах	
TiOCl ₂ -H ₃ PO ₄ -MF(HF)-H ₂ O (M – K, Rb, Cs).....	9
Глава 2. Фазообразование в системах на основе циркония...	18
2.1. Системы с натрием ZrO(NO ₃) ₂ -H ₃ PO ₄ -NaF(HF)-H ₂ O	21
2.2. Системы с калием.....	26
2.2.1. ZrO(NO ₃) ₂ -H ₃ PO ₄ -KF-H ₂ O.....	26
2.2.2. ZrO(NO ₃) ₂ -H ₃ PO ₄ -HF-KF-H ₂ O.....	34
2.3. Система с рубидием. ZrO(NO ₃) ₂ -H ₃ PO ₄ -RbF-H ₂ O...	34
2.4. Системы с цезием.....	39
2.4.1. ZrO(NO ₃) ₂ -H ₃ PO ₄ -CsF-H ₂ O.....	39
2.4.2. ZrO(NO ₃) ₂ -H ₃ PO ₄ -HF-CsF-H ₂ O.....	44
Глава 3. Фазообразование в системах на основе гафния.....	49
3.1. Системы с калием HfO(NO ₃) ₂ -H ₃ PO ₄ -KF(HF)-H ₂ O..	50
3.2. Система с рубидием HfO(NO ₃) ₂ -H ₃ PO ₄ -RbF-H ₂ O	52
3.3. Система с цезием HfO(NO ₃) ₂ -H ₃ PO ₄ -CsF-H ₂ O...	57
Глава 4. Характеристика фторофосфатометаллатов.....	61
4.1. Кристалломорфология.....	61
4.2. Химические связи и строение.....	65
4.2.1. Химические связи (ИК-спектроскопия)....	66
4.2.2. Строение фторофосфатометаллатов (ЯМР)	73
4.3. Термическая устойчивость.....	80
4.3.1. Соединения титана.....	82
4.3.2. Соединения циркония.....	82
4.3.2.1. Фторофосфатоцирконаты натрия... 82	82
4.3.2.2. Фторофосфатоцирконаты калия... 83	83
4.3.2.3. Фторофосфатоцирконаты рубидия... 84	84
4.3.2.4. Фторофосфатоцирконаты цезия... 85	85
4.3.3. Соединения гафния.....	92
4.3.3.1. Фторофосфат гафния.....	92
4.3.3.2. Фторофосфатогафнаты калия.....	92
4.3.3.3. Фторофосфатогафнаты рубидия... 93	93
4.3.3.4. Фторофосфатогафнаты цезия.....	94
4.3.4. Сопоставление данных термического анализа.....	98
4.4. Люминесцентные свойства.....	102

Глава 5. Сопоставление фазообразования во фторофосфатных системах с элементами подгруппы титана.....	116
5.1. Систематика по типам и прогнозирование новых соединений.....	116
5.2. Влияние составляющих элементов на фазообразование.....	125
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	132
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	133
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	152
Фазообразование в системах MeOА ₂ -НЗРО4-MF-H ₂ O (Me – Ti, Zr, Hf; M – Na, K, Rb, Cs; A – NO ₃ ⁻ , Cl).....	152
Рентгенометрические характеристики.....	159
Кристаллооптические характеристики.....	177
Волновые числа максимумов полос поглощения в ИК- спектрах.....	180
Рентгенолюминесцентные характеристики.....	186
ИК-спектры.....	190
Кривые ТА.....	198
Спектры рентгенолюминесценции.....	207
ФОРМУЛЬНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ.....	210

CONTENTS

	Page
FOREWORD.....	5
LIST OF ABBREVIATIONS.....	6
INTRODUCTION.....	7
Chapter 1. Phase Formation in $\text{TiOCl}_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-MF(HF)-H}_2\text{O}$ (M – K, Rb, Cs) Systems.....	9
Chapter 2. Phase Formation in Systems on the Basis of Zirconium.....	18
2.1. Systems with sodium $\text{ZrO(NO}_3)_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-NaF(HF)-H}_2\text{O}$	21
2.2. Systems with potassium.....	26
2.2.1. $\text{ZrO(NO}_3)_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-KF-H}_2\text{O}$	26
2.2.2. $\text{ZrO(NO}_3)_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-HF-KF-H}_2\text{O}$	34
2.3. System with rubidium $\text{ZrO(NO}_3)_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-RbF-H}_2\text{O}$...	34
2.4. Systems with cesium.....	39
2.4.1. $\text{ZrO(NO}_3)_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-CsF-H}_2\text{O}$	39
2.4.2. $\text{ZrO(NO}_3)_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-HF-CsF-H}_2\text{O}$	44
Chapter 3. Phase Formation in Systems on the Basis of Hafnium....	49
3.1. Systems with potassium $\text{HfO(NO}_3)_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-KF(HF)-H}_2\text{O}$	50
3.2. System with rubidium $\text{HfO(NO}_3)_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-RbF-H}_2\text{O}$	52
3.3. System with cesium $\text{HfO(NO}_3)_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-CsF-H}_2\text{O}$	57
Chapter 4. Characterization of Fluorophosphatometallates.....	61
4.1. Crystal Morphology.....	61
4.2. Chemical Bonds and Structure.....	65
4.2.1. Chemical bonds (IR-spectroscopic).....	66
4.2.2. Structure of fluorophosphatometallates (NMR).....	73
4.3. Thermal stability.....	80
4.3.1. Titanium compounds	82
4.3.2. Zirconium compounds	82
4.3.2.1. Fluorophosphatozirconates of sodium	82
4.3.2.2. Fluorophosphatozirconates of potassium.....	83
4.3.2.3. Fluorophosphatozirconates of rubidium.....	84
4.3.2.4. Fluorophosphatozirconates of cesium.....	85

4.3.3. Hafnium compounds	92
4.3.3.1. Fluorophosphate	92
4.3.3.2. Fluorophosphatohafnates of potassium	92
4.3.3.3. Fluorophosphatohafnates of rubidium	93
4.3.3.4. Fluorophosphatohafnates of cesium	94
4.3.4. Comparison of thermal analysis data.....	98
4.4. X-ray luminescence properties.....	102
Chapter 5. Comparison of Phase Formation in the Fluorophosphate Systems with Titanium Subgroup Elements.....	116
5.1. Systematization of types and prediction of new compounds.....	116
5.2. The effect of constituent elements on phase formation.....	125
CONCLUSION.....	132
PUBLICATIONS.....	133
APPENDIX.....	152
Phase Formation in the Systems MeOA ₂ -H ₃ PO ₄ -MF-H ₂ O (Me – Ti, Zr, Hf; M – Na, K, Rb, Cs; A – NO ₃ ⁻ , Cl).....	152
X-ray powder diffraction.....	159
Crystal-optical characteristics.....	177
Absorption maxima in the IR spectrum.....	180
X-ray luminescence characterization.....	186
IR spectra.....	190
DTA curves.....	198
X-ray luminescence spectra	207
THE FORMULA-BUSED POINTER	210

*Д.Л. Мотову – мужу, другу,
ученому, изобретателю,
поэту посвящается*

Научное издание

Мария Моисеевна Годнева

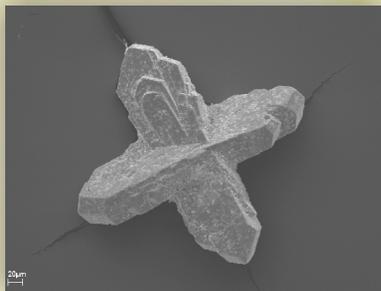
**ХИМИЯ ПОДГРУППЫ ТИТАНА
ФТОРИДЫ, ФОСФАТЫ, ФТОРОФОСФАТЫ
ИЗ ВОДНЫХ СРЕД**

Редактор С.А. Шарам
Технический редактор В.Ю. Жиганов

Подписано к печати 20.04.2015
Формат бумаги 60×84 1/8.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура Times/Cyrillic
Усл. печ. л. 25,80. Заказ № 34. Тираж 500 экз.

Российская Академия Наук

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Кольский научный центр Российской академии наук
184209, Апатиты, Мурманская область, ул. Ферсмана, 14



В монографии рассмотрено фазообразование во фторидно-фосфатных водных системах соединений подгруппы титана с разграничением полей их существования, установлением химического состава, строения и характеристик: кристаллооптических, рентгенометрических, термических, химических связей, морфологии кристаллов и рентгенолюминесцентных свойств.

Проведено сопоставление всех выделенных к настоящему времени соединений, относящихся к фторофосфатометаллатам элементов подгруппы титана со щелочными катионами, что позволило произвести их систематику и прогнозировать возможность образования новых соединений.



Российская Академия Наук

КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР

Институт химии и технологии редких элементов
и минерального сырья им. И.В.Тананаева

Россия, 184209, Мурманская область, г.Апатиты, ул.Ферсмана, 26а

