

Сложные фосфаты одно- и трехвалентных катионов

Л.Н.Комиссарова, М.Г.Жижин, А.А.Филаретов

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы, факс (095) 932–8846

Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский просп., 31, факс (095) 954–1279

Обобщены сведения по синтезу, строению, термической стабильности и физическим свойствам сложных фосфатов M^I - и M^{III} -катионов, образованных на основе двойных фосфатов в результате частичного замещения $M^I \rightarrow H^+$ или $PO_4^{3-} \rightarrow X^{n-}$ ($X^{n-} = F^-, OH^-, EO_4^{n-}$ (VO_4^{3-} , MoO_4^{2-}) и $S_2O_3^{2-}$). Отмечено, что основополагающими факторами при формировании структур сложных фосфатов являются размеры M^I - и M^{III} - катионов и их соотношение. Обсуждена перспективность использования сложных фосфатов в качестве полифункциональных материалов. Библиография — 161 ссылка.

Оглавление

I. Введение	707
II. Двойные фосфаты одно- и трехвалентных катионов	708
III. Кислые фосфаты одно- и трехвалентных катионов	713
IV. Фторидофосфаты одно- и трехвалентных катионов	721
V. Основные фосфаты одно- и трехвалентных катионов	730
VI. Другие сложные фосфаты одно- и трехвалентных катионов	736
VII. Заключение	737

I. Введение

В последние 20 лет активно 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 и катализаторов. В этой связи большой интерес вызывают сложные фосфаты одно- и трехвалентных катионов, и в частности, соединения типа $M_3M^{III}(PO_4)_2$ и $M_3^I M_2^{III}(PO_4)_3$ (M^I — щелочные металлы),¹ у которых обнаружены ионная проводимость, нелинейно-оптические и другие интересные свойства. На основе неорганических фосфатов уже получены многочисленные люминофоры с превосходными техническими характеристиками.^{2,3}

Классический подход при разработке новых материалов — создание более сложных по составу соединений и

композиций. В настоящее время помимо разработки новых методов получения фосфатов, содержащих различные комбинации одно- и поливалентных катионов, повышенное внимание уделяют методам синтеза сложных разноанионных фосфатов, в которых анионы PO_4^{3-} сочетают с анионами F^- , OH^- , VO_4^{3-} , MoO_4^{2-} и $S_2O_3^{2-}$.

Возможность целенаправленного изменения состава катионной и анионной частей сложных фосфатов позволяет варьировать размерные характеристики каркасных структур и межслоевых пространств в слоистых фазах и таким образом влиять на различные свойства сложных фосфатов M^I - и M^{III} -катионов, в частности, на ионную подвижность и ионообменные процессы, каталитические и сенсорные (детектирование газов) свойства. Несомненный интерес представляют сложные кислые фосфаты, катионная часть которых образована ионами H^+ и поливалентными катионами. Сведения об этих типах сложных фосфатов в литературе не обобщены. Именно таким сложным ортофосфатам, в состав которых помимо M^I - и M^{III} -катионов входят H^+ -ионы и различные по природе анионы, посвящен настоящий обзор. В нем рассмотрены как литературные данные, так и результаты собственных исследований авторов. Он содержит также сведения о двойных ортофосфатах одно- и трехвалентных катионов, которые наряду с кислыми ортофосфатами трехвалентных катионов являются родоначальниками рассматриваемых сложных фосфатов.

Каждая из групп сложных фосфатов M^I - и M^{III} -катионов представлена различными составами. Выявление взаимосвязи состав–строение–свойство для различных типов соединений, в частности, сложных двойных и кислых фосфатов M^I - и M^{III} -катионов, фторидо- и гидроксофосфатов, а также фосфатов, содержащих другие тетраэдрические группировки, является основой для осуществления направленного синтеза новых сложных фосфатов с изменяющимися комбинациями

Л.Н.Комиссарова. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Химического факультета МГУ. Телефон: (095)939–5856, e-mail: komissarova@inorg.chem.msu.ru

Область научных интересов: химия твердого тела, химия неорганических соединений редких и рассеянных элементов и конструирование химических материалов на их основе.

М.Г.Жижин. Кандидат химических наук, младший научный сотрудник того же факультета. Телефон: (095)939–5248, e-mail: zhizhin@tech.chem.msu.ru

Область научных интересов: химия твердого тела, кристаллохимия неорганических соединений редких и рассеянных элементов.

А.А.Филаретов. Аспирант ИОНХ РАН. Телефон: (095)939–5856, e-mail: andfil@lamar.colostate.edu

Область научных интересов: химия твердого тела, кристаллохимия неорганических соединений редких и рассеянных элементов.

Дата поступления 24 апреля 2002 г.

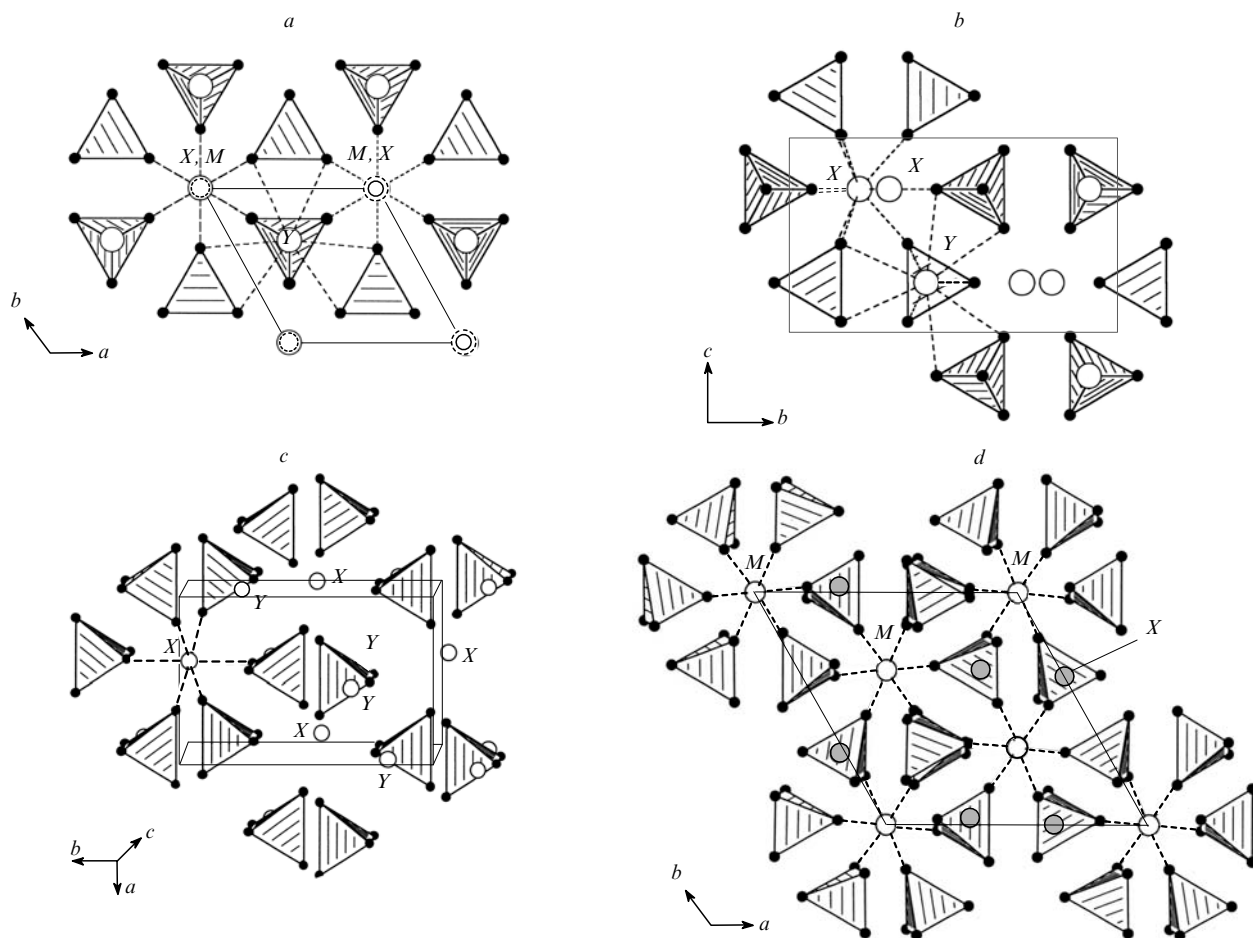


Рис. 1. Проекция структур $K_3Na(SO_4)_2$ (a), $\beta-K_2SO_4$ (b), Na_2CrO_4 (c), $NaZr_2(PO_4)_3$ (НАСИКОН) (d). Здесь и далее изображения структур построены на основе координат атомов, взятых из оригинальных работ.

катионной и анионной частей и предсказания их физико-химических характеристик.

II. Двойные фосфаты одно- и трехвалентных катионов

Исследование фазообразования в системах $M^I_3PO_4 - M^{III}PO_4$ ($M^I = Na, K; M^{III} = PЗЭ, Y, In, Sc$)⁴⁻⁸ началось в 1970-х годах в связи с поиском новых лазерных, люминесцентных и других материалов. Было установлено существование соединений двух типов: $M^I_3M^{III}(PO_4)_2$ (1) и $M^I_3M^{III}_2(PO_4)_3$ (2).[†] Соединения 1 известны для всех редкоземельных (Y, La–Lu) и ряда других (Sc, In, Fe) элементов, тогда как состав 2 типичен только для трехвалентных катионов со значением ионного радиуса $r_{M^{III}} \leq 0.85 \text{ \AA}$. Основное внимание при изучении соединений этих типов уделялось исследованию их структуры, полиморфных превращений, ионной проводимости и люминесцентных свойств.

1. Синтез

Фосфаты составов $M^I_3M^{III}(PO_4)_2$ и $M^I_3M^{III}_2(PO_4)_3$ в основном получают твердофазным синтезом из стехиометрических количеств оксида $M^{III}_2O_3$, карбоната M_2CO_3 и кислых ортофосфатов щелочных металлов и аммония различной степени замещения при температурах от 400 до 1100°C.⁹⁻¹¹ При

[†] Сведения о двойных фосфатах более сложного состава — $Na_6M^{III}_3(PO_4)_5$ (3), где $M^{III} = Dy, Ho, Tm$ — ограничиваются условиями их образования в бинарных системах $Na_3PO_4 - M^{III}PO_4$ (см. 4).

изготовлении различных видов диэлектрической керамики подобных составов применяют технологию горячего прессования.¹² Реже используют синтез из водных растворов соответствующих солей при нормальном¹³ и повышенном¹⁴ давлении (гидротермальный метод). Существуют также методы, которые, строго говоря, нельзя рассматривать как препаративные. Примером может служить взаимодействие оксида церия(IV) с кислыми фосфатами или дифосфатами натрия и калия,¹⁵ которое сопровождается выделением кислорода. Другой способ получения двойных фосфатов заключается в прокаливании смеси кислых фосфатов РЗЭ состава $H_3M^{III}(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ с гидроксидами или карбонатами щелочных металлов.¹⁶ Монокристаллы $M^I_3M^{III}(PO_4)_2$ выращивают в гидротермальных условиях при повышенных температурах ($T = 600 - 900^\circ C$)¹⁴ или по методике «из раствора в расплаве» с использованием избытка галогенидов щелочных металлов (например, KF).¹⁷

2. Строение и свойства

Соединения состава $M^I_3M^{III}(PO_4)_2$ с катионами различных металлов имеют много общего в строении и физико-химических характеристиках. Основным объединяющим структурным признаком всех соединений этой группы является их принадлежность к структурным типам глазерита ($K_3Na(SO_4)_2$), арканита ($\beta-K_2SO_4$), хромата натрия (Na_2CrO_4) или НАСИКОНа ($NaZr_2(PO_4)_3$)[‡] (рис. 1).

[‡] НАСИКОН — от английского NASICON (Na Super Ionic Conductors).

Структурные типы $K_3Na(SO_4)_2$ (пр. гр. $P\bar{3}m1$, $a_1 = b_1 = 5.680$, $c_1 = 7.309 \text{ \AA}$),¹⁸ $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ (пр. гр. $Pnam$, $a_2 = 7.456$, $b_2 = 10.080$, $c_2 = 5.776 \text{ \AA}$)¹⁹ и Na_2CrO_4 (пр. гр. $Cmcm$, $a_3 = 5.862$, $b_3 = 9.251$, $c_3 = 7.145 \text{ \AA}$)²⁰ широко распространены среди неорганических солей с тетраэдрическими анионами PO_4^{3-} (см.^{1,21,22}). Все они относятся к слоистым структурам. В этих солях тетраэдры PO_4 имеют различную ориентацию относительно катионных позиций (обозначенных как M , X и Y , см. рис. 1)²¹ и могут комбинироваться между собой с образованием многочисленных подтипов. Родство исходных структурных типов можно представить в виде взаимосвязи параметров элементарных ячеек арканита (a_2, b_2, c_2) и хромата натрия (a_3, b_3, c_3) с параметрами решетки глазерита (a_1, b_1, c_1): $a_2 \approx c_1$, $b_2 \approx a_1\sqrt{3}$, $c_2 \approx a_1$ и $a_3 \approx a_1$, $b_3 \approx a_1\sqrt{3}$, $c_3 \approx c_1$.

Соотношение радиусов катионов принято считать основополагающим фактором при формировании глазеритоподобной или арканитоподобной структур.²¹ Глазеритоподобный тип структуры устойчив для соединений, у которых разность радиусов катионов M^+ и M^{3+} ($\Delta r_{(M^+ - M^{3+})}$),²³ занимающих позиции M , X и Y , находится в пределах $0.59 \leq \Delta r_{(M^+ - M^{3+})} \leq 0.89 \text{ \AA}$.^{21,24–27} Однако известны соединения с глазеритоподобной структурой, для которых $\Delta r_{(M^+ - M^{3+})} < 0.59 \text{ \AA}$. Так, для $Na_3Fe(PO_4)_2$ (структурный тип глазерита) разность $\Delta r_{(M^+ - M^{3+})}$ составляет 0.38 \AA .²⁴ При $\Delta r_{(M^+ - M^{3+})} < 0.59 \text{ \AA}$ образуются соединения, кристаллизующиеся, как правило, в структурном типе арканита.^{19–22}

Наибольшее число представителей группы соединений $M_3^{III}M^{III}(PO_4)_2$ имеют структуру арканита ($\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$), в частности $K_3M^{III}(PO_4)_2$ ($M^{III} = La - Yb$),^{1,17,28} или структуру промежуточного типа (комбинация структур $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ и Na_2CrO_4). Последний тип характерен для $K_3In(PO_4)_2$ (см.²⁹) и $\beta\text{-Na}_3M^{III}(PO_4)_2$ ($M^{III} = La - Lu, In$);^{13,14,30–33} эти соединения относят к «арканитоподобным фосфатам».

В структурах глазерито- и арканитоподобных фосфатов $M_3^{III}M^{III}(PO_4)_2$ катионы M^I и M^{III} упорядоченно заселяют позиции X . Позиции Y заняты только одновалентными катионами. Однако из-за искажения идеальных кристаллических структур типа $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ и Na_2CrO_4 , вызванного смещением катионов из идеальных позиций и вращением тетраэдров PO_4 , координационные полиэдры катионов в структурах $M_3^{III}M^{III}(PO_4)_2$ отличаются от таковых в исходных структурных типах. Так, в структурах $K_3M^{III}(PO_4)_2$ ($M^{III} = Y, La - Yb$) в координационную сферу калия входят девять или десять атомов кислорода, а координационную сферу атомов РЗЭ образуют семь атомов кислорода. В $Na_3M^{III}(PO_4)_2$ координационные числа как Na^+ , так и M^{III} могут варьировать от 6 до 8–12.

Основу структуры типа НАСИКОН составляет каркас $\{[M_{2-x}^{III} \square_x(PO_4)_3]^{3-}\}_{\infty}$, в каналах которого располагаются катионы щелочных металлов.²¹ Структурный тип $NaZr_2(PO_4)_3$ (НАСИКОН), широко распространенный среди семейства суперионных проводников, в случае двойных фосфатов состава $Na_3M^{III}(PO_4)_2$ характерен только для соединений РЗЭ конца ряда ($M^{III} = Tm, Yb, Lu$), структуры которых в соответствии со стехиометрией каркаса следует представлять формулой $Na_{4.5}M_{1.5}^{III}(PO_4)_3$ (см.³⁴).

Большинство натрийсодержащих фосфатов $Na_3M^{III}(PO_4)_2$ ($M^{III} = Y, La - Lu, In$) имеют по две-три кристаллические модификации (рис. 2, табл. 1): моноклинные низкотемпературные β - и γ -модификации, построенные на основе только структуры арканита (тип А) или комбинации структур $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ и Na_2CrO_4 (арканитоподобные структуры, подтипы А1–А5), и высокотемпературные α -модификации, сформированные на основе структуры глазерита (тип Г) или НАСИКОНа (структурный тип Н).^{20,34}

Существование полиморфизма у натрийсодержащих фосфатов, по-видимому, связано с небольшим различием в величинах ионных радиусов натрия и трехвалентного РЗЭ.

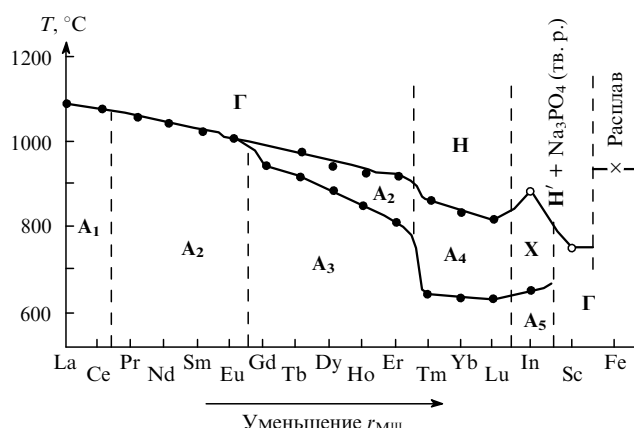


Рис. 2. Реализация структурных типов соединений $Na_3M^{III}(PO_4)_2$ в зависимости от температуры и природы M^{III} -катиона.

А1–А5 — арканитоподобные подтипы (комбинация структур $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ и Na_2CrO_4 ; Г, Н, Х — структурные типы глазерита, НАСИКОНа и хромата натрия соответственно; Г' — НАСИКОН-подобная фаза переменного состава $Na_{3(1+x)}M_{(2-x)}^{III}(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$). Темные кружки отвечают полиморфному превращению, светлые — разложению, знак × — инконгруэнтному плавлению.

В области пониженных температур ($T < 700 - 900^\circ\text{C}$) в арканитоподобных структурах $\beta\text{-Na}_3M^{III}(PO_4)_2$ при переходе от лантана ($r_{VI}(La^{3+}) = 1.18 \text{ \AA}$) к лютецию ($r_{VI}(Lu^{3+}) = 0.85 \text{ \AA}$) и индию ($r_{VI}(In^{3+}) = 0.76 \text{ \AA}$) происходит увеличение доли структурного мотива хромата натрия в комбинации структур $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ и Na_2CrO_4 с формированием новых подтипов. Это укладывается в общую закономерность: трехвалентный катион, который в арканитоподобной структуре занимает полиэдр XO_8 (например, в $\beta\text{-Na}_3La(PO_4)_2$), соответствующий полиэдру XO_9 в структуре $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$, с уменьшением ионного радиуса стремится уменьшить свое окружение до октаэдрического, соответствующего полиэдру XO_6 в структуре хромата натрия.^{30,33} Не обладающие полиморфизмом соединения $Na_3Sc(PO_4)_2$ и $Na_3Fe(PO_4)_2$ с катионами Sc^{3+} или Fe^{3+} , имеющими меньший ионный радиус ($r_{VI}(Sc^{3+}) = 0.745 \text{ \AA}$, $r_{VI}(Fe^{3+}) = 0.645 \text{ \AA}$), чем In^{3+} , кристаллизуются в структурном типе глазерита.²⁴

С повышением температуры ($T > 900^\circ\text{C}$) происходит переход натрийсодержащих фосфатов $Na_3M^{III}(PO_4)_2$ ($M^{III} = La - Er$) из β - и γ -модификаций в α -модификацию с более высокосимметричным структурным типом глазерита. Высокотемпературные α -модификации $Na_3M^{III}(PO_4)_2$ ($M^{III} = Tm - Lu$) относятся к структурному типу НАСИКОН.³⁴ Следовало бы ожидать, что при высоких температурах $\alpha\text{-Na}_3In(PO_4)_2$ также будет переходить в модификацию типа НАСИКОН. Вместо этого наблюдается его разложение при $T = 910^\circ\text{C}$ на НАСИКОН-подобную фазу переменного состава $Na_{3(1+x)}In_{(2-x)}(PO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$) и твердый раствор на основе $\alpha\text{-Na}_3PO_4$. Аналогичный процесс наблюдается и при нагревании соединений $Na_3Sc(PO_4)_2$ и $Na_3Fe(PO_4)_2$ выше 790 и 975°C соответственно.^{24,31}

Влияние природы и размера иона РЗЭ на образование того или иного структурного типа двойных калийсодержащих фосфатов $K_3M^{III}(PO_4)_2$ минимально.²⁸ Однако и здесь при уменьшении ионного радиуса трехвалентного катиона на границе иттербий–лютеций происходит переход от арканитоподобной к глазеритоподобной структуре, который сопровождается повышением симметрии элементарной ячейки от моноклинной (у соединений $K_3M^{III}(PO_4)_2$ с большими по размеру катионами M^{III} ($Y, La - Yb$)^{27,28}) до тригональной (характерной для $K_3M^{III}(PO_4)_2$ ($M^{III} = Lu, Sc$)^{1,26}).

В структурах $K_3M^{III}(PO_4)_2$ ($M^{III} = La - Yb$) два из трех атомов калия окружены десятью атомами кислорода, тогда как третий окружен девятью атомами кислорода. Из-за

Таблица 1. Кристаллографические характеристики соединений $M_3^{III}M^{III}(PO_4)_2$.

Соединение	M^{III}	Подтип (структурный тип)	Сингония	Пр. гр.	Z^a	Параметры элементарной ячейки				Ссыл- ки
						$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	β , град	
$\beta\text{-Na}_3M^{III}(PO_4)_2$	La–Ce	$\text{Na}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2$ (A ₁)	Ромби- ческая	$Pc2_1b$	8	5.34 (Ce)	18.67 (Ce)	14.05 (Ce)	—	30
	Pr–Eu	$\text{Na}_3\text{Nd}(\text{PO}_4)_2$ (A ₂)	»	$Pbc2_1$	24	15.89 (Pr)– 15.88 (Eu)	13.97 (Pr)– 13.96 (Eu)	18.51 (Pr)– 18.47 (Eu)	—	33
	Y, Gd–Lu	$\text{Na}_3\text{Nd}(\text{VO}_4)_2$ (A ₃)	Моно- клинная	Cc	12	27.59 (Gd)– 27.27 (Lu)	5.35 (Gd)– 5.28 (Lu)	13.92 (Gd)– 13.88 (Lu)	91.2 (Gd)– 91.3 (Lu)	13
$\gamma\text{-Na}_3M^{III}(PO_4)_2$	In	$\text{Na}_3\text{In}(\text{PO}_4)_2$ (A ₅)	»	$P2_1/c$	4	7.127	18.220	8.616	143.36	14, 32
	Y, Nd–Er	$\text{Na}_3\text{Nd}(\text{PO}_4)_2$ (A ₂)	Ромби- ческая	$Pbc2_1$	24	15.87 (Nd)– 15.86 (Er)	13.95 (Nd)– 13.93 (Er)	18.47 (Nd)– 18.31 (Er)	—	33
	Tm–Lu	$\text{Na}_3\text{Tm}(\text{PO}_4)_2$ (A ₄)	»	$Pnmm$ ($Pnm2_1$)	12	18.43 (Tm)– 18.33 (Lu)	6.97 (Tm)– 6.95 (Lu)	15.82 (Tm)– 15.80 (Lu)	—	13
$\alpha\text{-Na}_3M^{III}(PO_4)_2$	La–Er	$\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ (Г)	Триго- нальная	$P\bar{3}m1$	1	5.47 (La)– 5.37 (Er)	—	7.69 (La)– 7.56 (Er)	—	27
	Tm–Lu	$\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (H)	»	$R\bar{3}c$	6	9.15 (Tm)– 9.11 (Lu)	—	21.88 (Tm)– 21.80 (Lu)	—	34
	In	Na_2CrO_4 (X)	Моно- клинная	$P2_1/m$	2	8.634	5.455	7.048	90.30	32
$\text{K}_3M^{III}(PO_4)_2$	Fe	$\text{K}_3\text{Na}(\text{CrO}_4)_2$ (Г)	»	$C2/c$	4	9.074	5.034	13.873	91.44	24
	Y, La–Yb	$\text{K}_3\text{Nd}(\text{PO}_4)_2$ (A)	»	$P2_1/m$	2	9.632 (La)– 9.324 (Yb)	5.660 (La)– 5.613 (Yb)	7.514 (La)– 7.417 (Yb)	90.55 (Lu)– 90.92 (Yb)	28
	Lu	$\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ (Г)	Триго- нальная	$P\bar{3}$	3	9.611	—	7.731	—	26
	In	$\text{K}_3\text{In}(\text{PO}_4)_2$ (A ₆)	Моно- клинная	$C2/c$	8	15.643	11.193	9.700	91.44	29
	Sc	$\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ (Г)	Триго- нальная	$P\bar{3}$	3	9.424	—	7.619	—	25

^a Z — число формульных единиц в элементарной ячейке.

искажения исходной структуры арканита полиэдры $X^{[6+3]}O_9$ преобразуются в семивершинники $M^{III}O_7$ — тригональные одношапочные призмы с расстояниями $M^{III}-O$, равными 2.20–2.60 Å. В практически неискаженных глазеритоподобных структурах $\text{K}_3M^{III}(PO_4)_2$ ($M^{III} = \text{Lu}, \text{Sc}$) катионы M^{III} имеют октаэдрическое окружение из атомов кислорода. Переход от арканитоподобной к глазеритоподобной структуре, по-видимому, связан не только с увеличением разницы между радиусами M^{III} и K^+ , но и с влиянием электронного строения атома M^{III} . Так, в случае $\text{K}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_2$ ($\Delta r_{(K^+ - Lu^{3+})} = 0.58$) должна была бы образоваться арканитоподобная структура, устойчивая при $\Delta r_{(M^+ - M^{3+})} < 0.59 \text{ \AA}$, но фактически $\Delta r_{(K^+ - Lu^{3+})} = 0.69 \text{ \AA}$ и реализуется глазеритоподобный тип структуры. Большой ионный радиус у иттербия ($\Delta r_{(K^+ - Yb^{3+})} = 0.57$) по сравнению с лутецием и более лабильная f -оболочка приводят к тому, что катион иттербия стремится расширить ближайшее окружение. Следствием этого является кристаллизация $\text{K}_3\text{Yb}(\text{PO}_4)_2$ в структурном типе $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$. Однако арканитоподобная структура $\text{K}_3\text{Yb}(\text{PO}_4)_2$ неустойчива и легко дестабилизируется при различного рода воздействиях, в частности, при частичном замещении ионов PO_4^{3-} на более крупные VO_4^{3-} -анионы.²⁸

Соединение $\text{K}_3\text{In}(\text{PO}_4)_2$ можно отнести к новому подтипу арканитоподобных фосфатов (A₆) с комбинацией структурных мотивов $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ и Na_2CrO_4 (рис. 3).²⁹ Анализ кристаллической структуры $\text{K}_3\text{In}(\text{PO}_4)_2$ показал, что, в отличие от двойного фосфата $\text{Na}_3\text{In}(\text{PO}_4)_2$, в котором позиции Y заняты исключительно катионами Na^+ , калий вытесняет индий из X-позиций в Y-позиции, последние соответствуют позициям Y в структуре хромата натрия (см. рис. 1, c). Таким образом, больший по размеру катион калия (по сравнению с натрием) заставляет индий поменять октаэдр, образованный атомами кислорода шести PO_4 -тетраэдров, на октаэдр, образованный

атомами кислорода пяти PO_4 -тетраэдров. Если в структуре арканитоподобных двойных фосфатов $\text{Na}_3M^{III}(PO_4)_2$ ($M^{III} = \text{La} - \text{Lu}$) сосуществование мотивов $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ и Na_2CrO_4 достигается присутствием РЗЭ с различными к.ч. (6–8), то в структуре $\text{K}_3\text{In}(\text{PO}_4)_2$ это, по-видимому, связано с существенным искажением полиэдров атомов калия. Для $\text{K}_3\text{In}(\text{PO}_4)_2$, как и для соединений $\text{K}_3M^{III}(PO_4)_2$ ($M^{III} = \text{PЗЭ}$), при температурах ниже 1000°C полиморфизм не обнаружен. Различие заключается лишь в том, что соединения РЗЭ разлагаются до плавления ($T = 800 - 1000^\circ\text{C}$), а $\text{K}_3\text{In}(\text{PO}_4)_2$ конгруэнтно плавится при температуре выше 1200°C.³⁵ Исходя из различия структур $\text{K}_3\text{In}(\text{PO}_4)_2$ и $\text{K}_3M^{III}(PO_4)_2$ ($M^{III} = \text{Lu}, \text{Sc}$) и учитывая уменьшение радиусов катионов M^{III} в последователь-

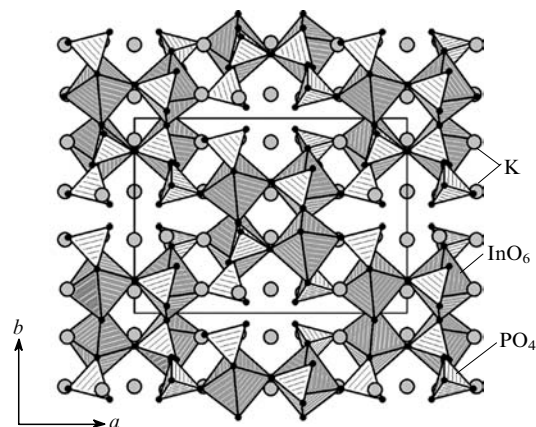
Рис. 3. Проекция структуры $\text{K}_3\text{In}(\text{PO}_4)_2$ на плоскость ab .

Таблица 2. Кристаллографические характеристики соединений $M_3^I M_2^{III}(PO_4)_3$.

Соединение	M^{III}	Сингония	Пр. гр.	Z	Параметры элементарной ячейки				Ссылки
					$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$\beta, \text{град}$	
$\beta\text{-Li}_3M_2^{III}(PO_4)_3$	Fe	Моноклинная	$P2_1/n$	4	8.562	8.612	12.005	90.5	37
	Sc	»	$P2_1/n$	4	8.853	8.802	12.273	90.0	38
	In	»	$P2_1/n$	4	8.592	8.908	12.290	90.0	39
$\alpha\text{-Li}_3M_2^{III}(PO_4)_3$	Fe ^a	Тригональная	$R\bar{3}c$	6	8.316	—	22.459	—	40
	Sc	Ромбическая	$Pbcn$	4	12.400	8.835	8.827	—	41
	In ^a	Тригональная	$R\bar{3}c$	6	8.432	—	23.268	—	42
$\beta\text{-Na}_3M_2^{III}(PO_4)_3$	Fe ^a	»	$R\bar{3}c$	6	8.727	—	21.808	—	40
	Sc ^a	»	$R\bar{3}c$	6	8.927	—	22.340	—	47
	In	Моноклинная	$C2/c$	4	12.439	12.772	6.583	114.16	31, 45
$\alpha\text{-Na}_3M_2^{III}(PO_4)_3$	Cr ^a	Тригональная	$R\bar{3}c$	6	8.643	—	21.619	—	46
	Fe ^a	Моноклинная	$C2/c$	4	15.070	8.740	8.724	125.1	43
	Sc ^a	»	Bb	4	16.100	9.109	8.928	127.2	44
	In ^a	Тригональная	$R\bar{3}c$	6	8.966	—	22.100	—	31, 48
	Ce–Gd	»	См. ^b	6	9.18 (Ce)– 8.86 (Gd)	—	14.44 (Ce)– 14.20 (Gd)	—	10, 11
$K_3M_2^{III}(PO_4)_3$	Ce–Gd	Тригональная	См. ^b	3	9.30 (Ce)– 8.86 (Gd)	—	14.41 (Ce)– 14.27 (Gd)	—	10, 11
	Fe	Моноклинная	$C2/c$	8	16.303	9.463	16.691	118.4	36

^a Структурный тип НАСИКОН. ^b Пространственные группы достоверно не установлены.

ности Lu – In – Sc, следует полагать, что размер катиона M^{III} не является определяющим критерием при формировании того или иного структурного типа в группе соединений $M_3^I M_2^{III}(PO_4)_3$.

Для малых по размеру катионов M^{III} ($r_{M^{3+}} < 0.8 \text{\AA}$) типичны двойные фосфаты состава $M_3^I M_2^{III}(PO_4)_3$ (тип 2, $M^I = \text{Li, Na, K}$; $M^{III} = \text{Fe, Sc, In, Cr}$) (табл. 2).^{36–48} Имеются сведения и о кристаллографических характеристиках подобных соединений с M^{III} — атом РЗЭ (Ce–Gd).^{10, 11} Для них рассчитаны параметры элементарных ячеек в предположении тригональной сингонии, однако эти данные вызывают сомнение. Известны композиции с общей формулой $M_{3(1+x)}^I M_{2-x}^{III}(PO_4)_3$ ($0.07 \leq x \leq 0.5$), принадлежащие области твердых растворов на основе высокотемпературных α -модификаций $\text{Na}_{4.5}M_{1.5}^{III}(PO_4)_3$ ($M^{III} = \text{Tm, Yb, Lu}$).³⁴

Определение кристаллических структур большинства соединений $M_3^I M_2^{III}(PO_4)_3$ позволило отнести их к типу НАСИКОН. К этому типу относятся сложные фосфаты с общей формулой $M_x M'_2(PO_4)_3$, где $M = M^{+}$ (Li, Na) или M^{2+} (Sr, Ba); $M' = M^{2+}$ (Mg), M^{3+} (Sc, In, Fe), M^{4+} (Zr, Ti) или M^{5+} (Ta, Nb). Заселенность позиций M может меняться в широких пределах ($0 \leq x \leq 4$). Исключением является низкотемпературная β -модификация $\text{Na}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$, обладающая оригинальным строением.⁴⁵

В зависимости от набора катионов симметрия элементарной ячейки в соединениях $M_3^I M_2^{III}(PO_4)_3$ меняется от тригональной до моноклинной. Все структуры имеют каркас из полиэдров $M^{III}O_6$ и PO_4 в соотношении 2:3, в полостях которого располагаются катионы щелочных металлов (Li^+ , Na^+). Каркас структуры пронизывают каналы двух типов, I и II , вдоль оси b элементарной ячейки (рис. 4,а). Перпендикулярно к ним проходят каналы типа III , которые пересекаются с каналами I и II . В наиболее узких местах сечение каналов I составляет 1.0\AA , каналов II — 1.1\AA и каналов III — 0.9\AA . В широких полостях этих каналов (на пересечении каналов I и III , а также II и III) располагаются катионы щелочных металлов, которые занимают две позиции — $M(1)$ и $M(2)$ (рис. 4,б). Из анализа числа полиэдров и их окружения следует, что общая кристаллохимическая формула структурного типа НАСИКОН имеет вид $[M(1), M(2)]_3 M(3)_2(PO_4)_3$.

Если взять за основу пр. гр. $R\bar{3}c$ (высшая симметрия для обсуждаемых соединений), то в этом случае полиэдр $M(1)O_6$ представляет собой вытянутую антипризму с расстояниями $M(1)–O$ до ближайших шести атомов кислорода, равными $\sim 2.6 \text{\AA}$ (другие шесть атомов O удалены на значительные

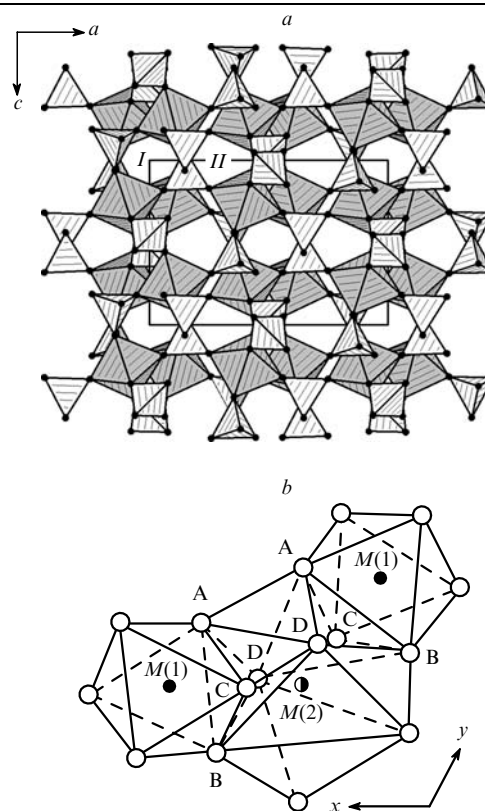


Рис. 4. Проекция структуры $M_3^I M_2^{III}(PO_4)_3$ на плоскость ac (а) и кислородное окружение позиций катионов щелочных металлов $M(1)$ и $M(2)$ (б). Позиция $M(3)$ не показана.

расстояния — $\sim 3.7 \text{ \AA}$). Атом металла в позиции $M(2)$ окружен десятью атомами кислорода: восемь атомов О составляют ближнее окружение и два атома О находятся на некотором удалении. Из анализа сечения каналов следует, что по ним может передвигаться катион с радиусом $\sim 1 \text{ \AA}$ (например, Na^+). Катионы могут перемещаться и через более узкие места — грани ABC и ABD (см. рис. 4, б) — вследствие тепловых смещений атомов кислорода. Это определяет появление суперионной проводимости у соединений $\text{M}_3^{\text{I}}\text{M}_2^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$.⁴⁹ Размещение катионов по позициям $M(1)$ и $M(2)$ может быть различным: 1) с полным заселением этих позиций ($\text{Na}_{4.5}\text{M}_{1.5}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ или $\text{M}_3^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$);³⁴ 2) с заселением (совместно с вакансиями) только позиций $M(2)$ ($\beta\text{-Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$);⁴⁴ 3) со статистическим заселением (совместно с вакансиями) позиций $M(1)$ и $M(2)$ ($\alpha\text{-Na}_3\text{M}_2^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$, $\text{M}^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{In}$).^{47, 48}

Низкотемпературной β -модификации $\text{Na}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ отвечает кристаллохимическая формула $X(2)X(1)M(1)M(2)_2(\text{PO}_4)_3$. Аналогичную структуру имеют аллюодитоподобные фосфаты (минерал аллюодит — $\text{Na}_{0.6}\text{Mn}_{1.2}^{2+}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_2^{3+}\text{Mg}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$). Особенностью строения соединения индия является наличие в его структуре димеров (биоктаэдров) In_2O_{10} (рис. 5, а), которые в совокупности с тетраэдрическими группами PO_4 формируют каркас структуры (рис. 5, б). Результаты анализа полиэдров в кристаллической структуре $\beta\text{-Na}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ приводят к выводу, что необходимым условием существования двойных фосфатов в структурном типе аллюодита является полное заселение позиции $M(2)$ атомами двух- или трехзарядного катиона в соответствии с кристаллохимической формулой $X(2)X(1)M(1)M(2)_2(\text{PO}_4)_3$. При этом ионный радиус катиона в димере (позиция $M(2)$) должен находиться в строго определенном интервале значений $0.74 \leq r \leq 0.76 \text{ \AA}$. В данный интервал попадают значения r для катионов Fe^{2+} и In^{3+} . Действительно, имеются сведения об аллюодитоподобных фосфатах $\text{Na}_2\text{Fe}^{3+}\text{Fe}_2^{2+}(\text{PO}_4)_3$, $\text{NaCaMn}^{2+}\text{Fe}_2^{2+}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{NaCdIn}_2^{3+}(\text{PO}_4)_3$.⁵⁰ Дело в том, что существование аллюодитоподобных структур определяется размерами PO_4 -тетраэдра. Две из десяти PO_4 -групп в димере являются мостиковыми, они фиксируют расстояния между вершинами октаэдров ($d(\text{O} \cdots \text{O}) \approx 2.5 \text{ \AA}$), которые равны длине ребра тетраэдра. Вследствие этого расстояние $d(M(2) \cdots M(2))$ в димере должно быть близко к 3.0 \AA . Из-за отталкивания катионов это расстояние увеличивается до 3.19 \AA в $\text{Na}_2\text{Fe}^{3+}\text{Fe}_2^{2+}(\text{PO}_4)_3$, 3.35 \AA в $\beta\text{-Na}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ и 3.38 \AA в $\text{NaCdIn}_2(\text{PO}_4)_3$. Больший или меньший чем у In^{3+} и Fe^{2+} размер катиона (т.е. $r < 0.74$ и $r > 0.76 \text{ \AA}$) будет приводить к разрушению димера как структурного блока, что подтверждается отсутствием информации о существовании аллюодитоподобных фаз состава $\text{M}_3^{\text{I}}\text{M}_2^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ для $\text{M}^{\text{III}} = \text{PЗЭ}, \text{Sc}, \text{Fe}, \text{Cr}$.

Кристаллохимическая сущность превращения аллюодитоподобной β -фазы в НАСИКОН-подобную α -фазу, установленная из анализа структур обеих модификаций $\text{Na}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$, заключается в кардинальной перегруппировке атомов. Показано, что переход из β -фазы в α -фазу сопровождается удалением атомов индия друг от друга, разрушением димеров In_2O_{10} и образованием изолированных октаэдров InO_6 . Следствием такой перегруппировки является повышение «пористости» ($\Delta(V/Z)_{\beta \rightarrow \alpha} = 8.1\%$) кристаллической структуры за счет формирования достаточно больших по размеру каналов и их статистического заселения катионами щелочного металла. Необратимость происходящего при $T = 820^\circ\text{C}$ полиморфного превращения $\beta\text{-Na}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3 \rightarrow \alpha\text{-Na}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ подтверждается данными ДТА.

Таким образом, среди двойных фосфатов одно- и трехвалентных катионов наиболее распространены соединения двух составов — $\text{M}_3^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$ и $\text{M}_3^{\text{I}}\text{M}_2^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$, — структурный тип которых определяется природой и размером катиона M^{III} , а также различием в значениях радиусов M^{I} - и

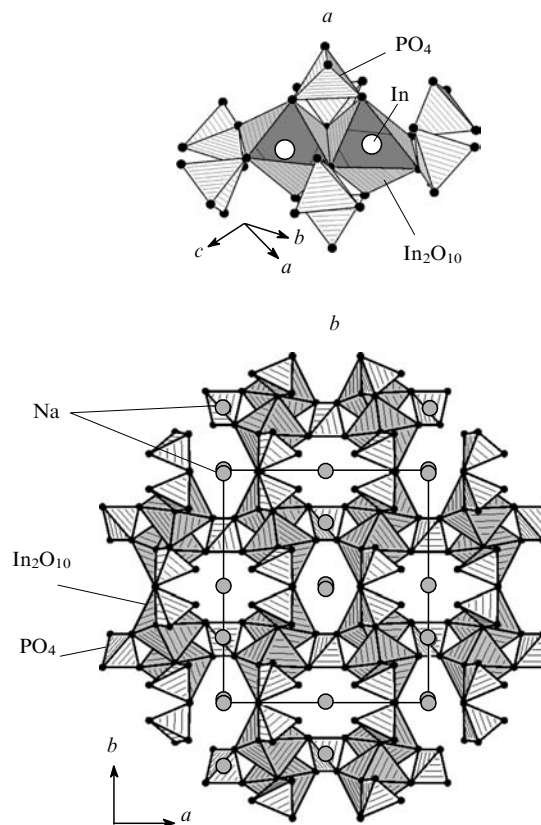


Рис. 5. Биоктаэдр In_2O_{10} (а) и проекция структуры $\beta\text{-Na}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ на плоскость ab (б).

M^{III} -катионов, что наиболее ярко проявляется в случае соединений индия (табл. 3).

Изучение спектрально-люминесцентных свойств фосфатов РЗЭ показывает, что соединения $\text{M}_3^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}, \text{K}; \text{M}^{\text{III}} = \text{Y}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$) относятся к числу перспективных лазерных материалов.^{27, 51–54} Уникальные люминесцентные свойства этих кристаллов (большие значения сечений поглощения и излучения, относительно большие радиационные времена жизни метастабильного состояния, слабое концентрационное тушение люминесценции, низкие пороги генерации и т.д.) делают их конкурентоспособными даже по отношению к признанному лидеру рассматриваемого класса материалов — иттрий-алюминиевому гранату $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$, традиционно используемому в малогабаритных лазерах. Люминофоры на основе $\text{M}_3^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$ имеют линейную токовую характеристику яркости свечения при катодном возбуждении в интервале плотностей тока $0.1–50 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ (для известного люминофора $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{-Mn}$ насыщение яркости наблюдается при токовой нагрузке $5–10 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$). При введении в такой материал второго катиона M^{III} (разбавителя) ширина линии излучения заметно увеличивается, что приводит к ухудшению оптических характеристик, как это наблюдается в случае твердых растворов $\text{Na}_3\text{Nd}_{1-x}\text{M}_x^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Gd}, \text{Lu}, \text{Y}$).⁵² Введение в матрицу типа $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ катионов Ce^{3+} и Tb^{3+} увеличивает квантовый выход за счет переноса энергии от Ce^{3+} к Tb^{3+} (см.⁵³).

Размеры полиэдров в структуре НАСИКОН-подобных фосфатов позволяют предсказать положение катионов в решетке и их подвижность. Так, уменьшение размера структурообразующего катиона M^{III} будет затруднять перемещение подвижных катионов щелочных металлов в каналах каркаса структуры. Экспериментально обнаружено ослабление ионной проводимости у $\text{Na}_3\text{M}_2^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ при уменьшении радиуса

Таблица 3. Характеристика структур различных типов двойных фосфатов одно- и трехвалентных катионов.

Соединение	Отношение $M^I : M^{III}$	Отношение $M^{III} : PO_4^{3-}$	Сингония	Пр. гр.	Строительные блоки	Тип структуры
$M_3^I M^{III}(PO_4)_2$ $M^I = Na; M^{III} = PЗЭ,$ In, Ga, Sc, Al, Fe, Cr	3 : 1	1 : 2	Тригональная Ромбическая Моноклинная	$P\bar{3}m1$ $Pbc2_1, Pnmm$ Cc	$[M^{III}O_{8(7,6)}] + [PO_4]$ $[M^{III}O_6] + [PO_4]$	Слоистая ($M^{III} = La-Er,$ In (α -фаза), Sc, Al, Fe, Cr) Каркасная ($M^{III} = Tm-Lu,$ In (β -фаза))
$M^I = K; M^{III} = PЗЭ,$ Sc, In, Fe			Моноклинная	$P2_1/m, C2/c$	$[M^{III}O_{7(6)}] + [PO_4]$	Слоистая ($M^{III} = La-Er, Sc, Fe$), каркасная ($M^{III} = In$)
$M_3^I M_2^{III}(PO_4)_3$ $M^I = Li, Na; M^{III} =$ $Yb-Lu, Ga, Sc, Al, Fe Cr$	3 : 2	2 : 3	Моноклинная Тригональная Ромбическая Моноклинная	$P2_1/n, C2/c, Bb$ $R\bar{3}c$ $Pbcn$ $C2/c$	$[M^{III}O_6] + [PO_4]$ $[M_2^{III}O_{10}] + [PO_4]$	Каркасная Каркасная ($M^{III} = In$ (β -фаза))

трехвалентного катиона. Так, для $Na_3Sc_2(PO_4)_3$ при $570^\circ C$ величина σ равна $5.0 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, для $Na_3Fe_2(PO_4)_3$ — $9.8 \cdot 10^{-3}$, для $Na_3Cr_2(PO_4)_3$ — $7.8 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ (см.^{21,51}). Ионная проводимость НАСИКОН-подобных РЗЭ-содержащих фаз в зависимости от температуры и степени замещения Zr на M^{III} изучена только на примере смешанных фосфатов $Na_{1+x}Zr_{2-x}M_x^{III}(PO_4)_3$ ($M^{III} = Gd, Tb, Dy, Y, Er, Yb, In$; $0 \leq x \leq 2$).⁵⁵ Для соединения $Na_{2.4}In_{1.4}Zr_{0.6}(PO_4)_3$ максимальное значение σ ($10^{-1} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$) было обнаружено при $400^\circ C$, а минимальное ($2 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$) — при комнатной температуре. Из РЗЭ-содержащих композиций наиболее конкурентоспособным является Yb-допированный аналог $Na_{2.4}Yb_{1.4}Zr_{0.6}(PO_4)_3$, для которого σ при $400^\circ C$ составляет $8.5 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

III. Кислые фосфаты одно- и трехвалентных катионов

Сложные кислые фосфаты одно- и трехвалентных катионов характеризуются наличием водородных связей, возникающих между атомами кислорода и водорода HPO_4 -групп. Эти соединения формально могут быть отнесены к двойным фосфатам одно- и трехвалентных катионов, однако они обладают рядом специфических особенностей, поэтому их следует рассматривать отдельно. Кислые фосфаты одно- и трехвалентных катионов подразделяются на четыре основных типа: $M^I M^{III}(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$, $M_x^I M_y^{III}(HPO_4)_z(PO_4)_u \cdot nH_2O$, $M_x^I M_y^{III}(H_2PO_4)_z(HPO_4)_u \cdot nH_2O$ и $M_2^I M^{III}(H_2PO_4)_2(HPO_4)_2 \cdot (H_3PO_4) \cdot nH_2O$, где $M^I = Na, K, Rb, Cs, H_3O, NH_4$ и $M^{III} = Al, V, Fe, Ga, In$.

Фосфаты типа $M_3^I M^{III}(OH)(HPO_4)(PO_4)$, содержащие помимо HPO_4 -групп OH -группы, которые выполняют мостиковую функцию при объединении полиэдров $M^{III}O_6$ в бесконечные цепочки, известны только для Al и Ga в сочетании с Na. Они будут рассмотрены в главе V.

1. Синтез

Основным способом получения кислых фосфатов M^I - и M^{III} -катионов является гидротермальный синтез.^{56–75} Сложность получения соединений заданного состава заключается в подборе оптимального режима синтеза. Варьирование параметров процесса (температура, степень заполнения автоклава или ампулы, концентрация исходных реагентов, агрегатное состояние, pH среды, продолжительность синтеза) существенно влияет на состав образующихся соединений. При этом нет каких-либо общих методик получения соединений этой группы. Одним из критериев существования сложных по

катиону и аниону кислых фосфатов является наличие сильно-кислой среды (pH не выше 2–2.5). Все сказанное в равной мере относится и к условиям гидротермального синтеза кислых фосфатов составов $M^I M^{III}(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$ ($M^I = Na, K, Rb, Cs, H_3O, NH_4$; $M^{III} = Al, Fe, V, In$; $n = 0–18$) и $M_x^I M_y^{III}(HPO_4)_z(PO_4)_u \cdot nH_2O$ ($M^I = Rb, Cs$; $M^{III} = V, Ga, In$; $n = 0.5–2$). При получении $M^I M^{III}(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$ используют относительно мягкие ($145–240^\circ C$) условия (табл. 4).

В результате изучения фазообразования в системах $In_2O_3-M^I H_2PO_4-H_3PO_4-HF$ и $In_2O_3-M^I NaI-H_3PO_4$ в гидротермальных условиях ($T = 200^\circ C$) был получен ряд кислых фосфатов индия состава $M^I In(HPO_4)_2$ ($M^I = K, Rb, Cs, NH_4$), устойчивых при pH 0.5–1.5 (см.⁵⁶). Соединение $RbIn(HPO_4)_2$ было выделено в виде кристаллов двух форм (бесцветные призматические и вытянутые бипирамидальные), имеющих один и тот же брутто-состав. Кристаллы кислого фосфата $Na_2In_2(HPO_4)_4 \cdot H_2O$ были получены в процессе синтеза микропористых борофосфатов.⁵⁷ Интересно, что фосфат такого же состава был синтезирован в аналогичных условиях, но в отсутствие $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Попытки получить галлийсодержащий аналог по той же методике оказались безрезультатными и привели к образованию нового борофосфата состава $NaGaBP_2O_7(OH)_3$.⁵⁷ Не удалось синтезировать и кислый фосфат рубидия-галлия, несмотря на варьирование в широких пределах соотношений исходных реагентов. Кристаллизация кислого фосфата $Rb_2Ga_4(HPO_4)(PO_4)_4 \cdot 0.5H_2O$ (см.⁵⁸) протекала совместно с $GaPO_4$, что, по-видимому, связано с высокой устойчивостью и малой растворимостью $GaPO_4$ (произведение растворимости равно $1 \cdot 10^{-21}$).

В последнее время интенсивно развивается область химии, связанная с синтезом пористых соединений. В основе их структуры лежит неорганический тетраэдрический фосфатный каркас, способный захватывать в свои полости различные положительно заряженные группировки, в том числе органические. Зачастую при получении этих соединений в гидротермальных условиях в качестве побочных продуктов образуются сложные кислые фосфаты. Так, призматические кристаллы $NH_4(Al_{1-x}Ga_x)(HPO_4)_2$ ($x = 0.36$), составляющие ~5–10% от общей массы продукта, были получены в мягких условиях ($T = 130^\circ C$) из смеси, состоящей из хлоридов алюминия и галлия, гидроксида тетраметиламмония и комплекса кобальта состава $[\Lambda-Co(en)_3(H_2PO_4)_3]$ (en — этилендиамин).⁵⁹ Из смеси $RbOH-FePO_4 \cdot 2H_2O-MePO(OH)_2-H_3PO_4$ при $230^\circ C$ были выделены два типа кристаллов: бесцветные, имеющие форму вытянутых параллелепипедов кристаллы

Таблица 4. Гидротермальный синтез сложных кислых фосфатов.

Соединение	Характеристика кристаллов (цвет)	Исходные реагенты (мольное соотношение)	Условия получения			Ссылки
			pH	T, °C	τ, ч	
KAl(HPO ₄) ₂ · H ₂ O	Бесцветные призматические	Al(OH) ₃ , 1M KH ₂ PO ₄ , 1M H ₃ PO ₄ (K : P = 0.5)	—	145 ^a	720	65
NH ₄ (Al _{1-x} Ga _x)(HPO ₄) ₂	То же	AlCl ₃ · 6 H ₂ O, GaCl ₃ , H ₃ PO ₄ , [Λ-Co(en) ₃ (H ₂ PO ₄) ₃], Me ₄ NOH, H ₂ O (Co(en) ₃ : Al : Ga : P : Me ₄ NOH : H ₂ O = 0.25 : 1 : 1 : 2.86 : 2 : 90)	—	130	96	59
(H ₃ O)Fe(HPO ₄) ₂	Розовые игольчатые	Fe ₃ (PO ₄) ₂ · 3H ₂ O, FePO ₄	2	227	168	67
RbFe(HPO ₄) ₂	Бесцветные параллелепипедальные	RbOH, FePO ₄ · 2H ₂ O, Me ₂ NH, MePO(OH) ₂ , H ₃ PO ₄	—	230	96	60
β-(NH ₄)V(HPO ₄) ₂	Желто-зеленые	(V ₂ O ₅ : V _{мет} : (NH ₄) ₂ HPO ₄ : H ₃ PO ₄ : H ₂ O = 1 : 1 : 2 : 10 : 190)	—	240	48	61
β-RbV(HPO ₄) ₂	Светло-зеленые пластинчатые	(Rb ₂ V ₂ O ₆ : V _{мет} : Bu ₄ NBr : H ₃ PO ₄ : H ₂ O = 9 : 2 : 1 : 60 : 760)	—	240	48	61
α-RbV(HPO ₄) ₂	Желто-зеленые	(Rb ₂ V ₂ O ₆ : V _{мет} : PhMe ₃ NBr : H ₃ PO ₄ : H ₂ O = 1 : 1 : 0.5 : 15 : 190)	—	240	44	61
Na ₂ In ₂ (HPO ₄) ₄ · H ₂ O	Бесцветные пластинчатые	Na ₂ B ₄ O ₇ · 10 H ₂ O, Na ₂ HPO ₄ · 12 H ₂ O, In _{мет} , HCl (Na : In : P : B = 17 : 1 : 6 : 10) ^b	—	80	168	57
Na ₄ In ₈ (HPO ₄) ₁₄ (H ₂ O) ₆ · 12 H ₂ O	Бесцветные гексагонально-призматического габитуса	Na ₂ HPO ₃ · 5 H ₂ O, In(NO ₃) ₃ · 3 H ₂ O, H ₃ PO ₃	—	130	336	57
KIn(HPO ₄) ₂	Прозрачные бесцветные бипирамидальные	In ₂ O ₃ , KH ₂ PO ₄ , H ₃ PO ₄ , HF (K : In : P : F = 4.8 : 1 : 6.2 : 3) ^c	1.5	200	144	56
(NH ₄)In(HPO ₄) ₂	Белый порошок	In ₂ O ₃ , NH ₄ Cl, H ₃ PO ₄ ((NH ₄) : In : P = 8 : 1 : 2) ^c	1	200	144	56
β ₂ -RbIn(HPO ₄) ₂	Прозрачные бесцветные бипирамидальные	In ₂ O ₃ , RbH ₂ PO ₄ , H ₃ PO ₄ , HF (Rb : In : P : F = 4.65 : 1 : 6.15 : 3) ^c	0.5	200	144	56
CsIn(HPO ₄) ₂	Бесцветные игольчатые	In ₂ O ₃ , CsF, H ₃ PO ₄ (Cs : In : P = 3 : 1 : 6) ^c	1	200	96	56
Rb ₂ Ga ₄ (HPO ₄)(PO ₄) ₄ · 0.5 H ₂ O	То же	Ga ₂ O ₃ , 3M RbH ₂ PO ₄ , 3M H ₃ PO ₄ (Rb : P = 0.5)	—	600 ^d	40	58
CsV ₂ (PO ₄)(HPO ₄) ₂ (H ₂ O) ₂	Зеленые	Cs ₄ V ₂ O ₇ , V _{мет} , H ₃ PO ₄ , H ₂ O, PhMe ₃ NCl (1 : 2 : 46 : 800 : 1.1)	—	200	48	62
CsIn ₂ (PO ₄)(HPO ₄) ₂ (H ₂ O) ₂	Бледно-желтые	InCl ₃ , H ₃ PO ₄ , CsVO ₃ , Me ₄ NOH, H ₂ O (2 : 6 : 1 : 1 : 125)	—	200	48	63
KFe ₃ (H ₂ PO ₄) ₆ (HPO ₄) ₂ · 4 H ₂ O	Бесцветные гексагонально-призматического габитуса	Fe ₂ O ₃ , H ₃ PO ₄ , K ₂ CO ₃ , H ₂ O (Fe : P : K = 1 : 4 : 1)	—	290 ^e	1	75
Cs ₂ Ga(H ₂ PO ₄)(HPO ₄) ₂ · H ₃ PO ₄ · 0.5 H ₂ O	Бесцветные игольчатые	CsGa(H ₂ PO ₄) ₄ , Cs ₂ CO ₃ , H ₃ PO ₄ (Cs ₂ O : Ga ₂ O ₃ = 7.5 : 1)	—	—	1	64

^a Медленное охлаждение до 25°C в течение 24 ч; ^b степень заполнения автоклава — 30%; ^c степень заполнения автоклава — 75%; ^d медленное охлаждение до 275°C в течение 65 ч; ^e медленное охлаждение со скоростью 20°C в час.

кислого фосфата RbFe(HPO₄)₂ (см.⁶⁰) и призматические кристаллы неуставленного состава. Следует отметить, что полученный в ходе синтеза порошкообразный продукт имел тот же номинальный состав, что и кристаллы RbFe(HPO₄)₂, но являлся их низкосимметричной модификацией.

В нескольких измененных условиях (T = 240°C) синтезировали кислые фосфаты ванадия M^IV(HPO₄)₂ (M^I = Rb, NH₄).⁶¹ В чистом виде были выделены только кристаллы α-RbV(HPO₄)₂ триклинной модификации, их моноклинные аналоги β-RbV(HPO₄)₂ и β-(NH₄)V(HPO₄)₂ в чистом виде получить не удалось даже при широком варьировании соотношения исходных реагентов. По данным химического анализа составы примесной фазы и β-(NH₄)V(HPO₄)₂ идентичны. Это свидетельствует о весьма непростом ходе фазообразования кислых фосфатов ванадия, равно как и индия (β₁-, β₂-RbIn(HPO₄)₂), приводящем к сокристаллизации различных модификаций одного соединения в одних и тех же условиях. При попытке получения кислых фосфатов M^IV(HPO₄)₂ (M^I = K и Cs) образовывались две фазы: K(V^{IV}O)V^{III}(HPO₄)₃(H₂O)₂ и CsV₂(PO₄)(HPO₄)₂(H₂O)₂.⁶²

Производное цезия-индия CsIn₂(PO₄)(HPO₄)₂(H₂O)₂ (см.⁶³) было выделено из водных растворов, содержащих InCl₃, H₃PO₄, CsVO₃ и Me₄NOH в соотношении 2 : 6 : 1 : 1. Следует отметить, что если вместо CsVO₃ использовать CsCl, CsOH и Cs₂CO₃, кислый фосфат цезия-индия не образуется. Кислые фосфаты, содержащие анионы H₂PO₄⁻ и HPO₄²⁻, были получены из растворов с повышенной концентрацией H₃PO₄ (≥ 3 M). Если в качестве исходного соединения использовать CsGa(H₂PO₄)₄, то в присутствии Cs₂CO₃ и избытка H₃PO₄ образуется Cs₂Ga(H₂PO₄)(HPO₄)₂ · H₃PO₄ · 0.5 H₂O.⁶⁴

2. Строение и свойства

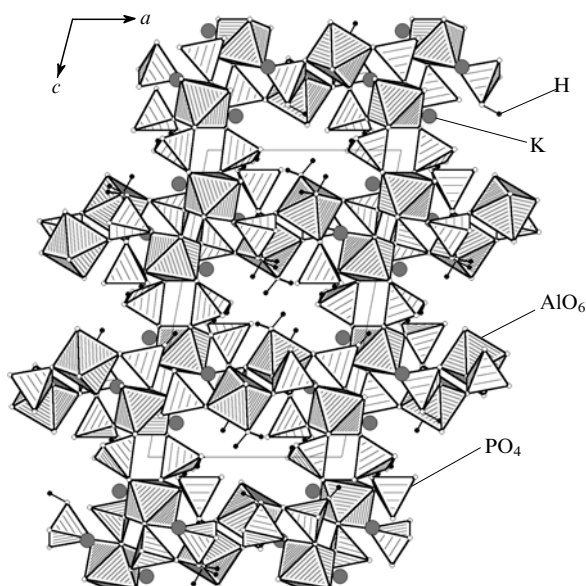
Соединения M^IM^{III}(HPO₄)₂ обладают рядом интересных структурных особенностей. Они известны для Al, V, Fe, Ga и In в сочетании с K, Rb и Cs,^{56, 60, 61, 65} а также с однозарядными катионными группировками NH₄⁺ и H₃O⁺ (см.^{56, 59, 61, 66–68}). Состав элементарной ячейки кислого фосфата натрия-индия не соответствует формуле M^IM^{III}(HPO₄)₂, что связано с встраиванием молекул воды в кристаллическую решетку

Таблица 5. Кристаллографические характеристики соединений $M^I M^{III}(\text{HPO}_4)_2$.

Соединение	Сингония	Пр. гр. Z	Параметры элементарной ячейки				Ссылки
			$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	β (или α, β, γ), град	
$\text{KAl}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Моноклинная	$P2_1/c$ 8	10.040	9.107	16.254	100.98	65
$\text{KAl}(\text{DPO}_4)_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$	»	$P2_1/c$ 8	10.037	9.105	16.223	100.97	65
$(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}(\text{HPO}_4)_2$	»	$P2_1/c$ 4	5.191	8.748	14.448	94.81	67
$\text{NH}_4(\text{Al}_{0.64}\text{Ga}_{0.36})(\text{HPO}_4)_2$	Триклинная	$P\bar{1}$ 3	7.109	8.695	9.252	$\alpha = 65.01, \beta = 70.25, \gamma = 69.01$	59
$\alpha\text{-(NH}_4\text{)Fe}(\text{HPO}_4)_2$	»	$P\bar{1}$ 6	9.838	7.185	14.159	$\alpha = 93.46, \beta = 85.58, \gamma = 89.47$	68
$\text{RbFe}(\text{HPO}_4)_2$	Тригональная	$R\bar{3}c$ 6	8.160	—	52.75	—	60
$\beta\text{-(NH}_4\text{)V}(\text{HPO}_4)_2$	Моноклинная	$P2_1/c$ 4	5.201	8.738	14.398	94.8	61
$\alpha\text{-(NH}_4\text{)V}(\text{HPO}_4)_2$	Триклинная	$P\bar{1}$ 3	7.173	8.841	9.458	$\alpha = 65.1, \beta = 70.7, \gamma = 69.6$	66
$\beta\text{-RbV}(\text{HPO}_4)_2$	Моноклинная	$P2_1/c$ 4	5.210	8.789	14.330	94.4	61
$\alpha\text{-RbV}(\text{HPO}_4)_2$	Триклинная	$P\bar{1}$ 3	8.831	9.450	7.188	$\alpha = 109.6, \beta = 110.3, \gamma = 65.3$	61
$\text{KIn}(\text{HPO}_4)_2$	Моноклинная	$P2_1/c$ 4	9.623	8.257	9.457	115.72	56
$(\text{NH}_4)\text{In}(\text{HPO}_4)_2$	»	$P2_1/c$ 4	9.665	8.276	9.596	116.15	56
$\beta_2\text{-RbIn}(\text{HPO}_4)_2$	»	$P2_1/c$ 4	9.705	8.367	9.528	116.60	56
$\text{CsIn}(\text{HPO}_4)_2$	»	$P2_1/c$ 4	5.330	9.157	14.796	93.81	56
$\text{Na}_2\text{In}_2(\text{HPO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Триклинная	$P\bar{1}$ 2	9.3013	9.4976	9.2685	$\alpha = 98.710, \beta = 98.953, \gamma = 60.228$	57
$\text{Na}_4\text{In}_8(\text{HPO}_4)_{14}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	Тригональная	$P\bar{3}c1$ 2	13.850	—	18.493	—	69

этого соединения. Были выделены два соединения, состав которых отвечает формулам $\text{Na}_2\text{In}_2(\text{HPO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ⁵⁷ и $\text{Na}_4\text{In}_8(\text{HPO}_4)_{14}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ⁶⁹. Кристаллографические характеристики сложных по катиону кислых ортофосфатов $M^I M^{III}(\text{HPO}_4)_2$ и некоторых более сложных по составу соединений натрия-индия представлены в табл. 5.

Для всех соединений $M^I M^{III}(\text{HPO}_4)_2$ характерно образование каркаса, сформированного из сочлененных вершинами октаэдров $M^{III}\text{O}_6$ и тетраэдров PO_4 , в полостях и каналах которого располагаются одновалентные катионы. Варьирование размеров катионов M^I и M^{III} приводит к возникновению различных структурных типов: изменяется форма каркасов, искажается геометрия полиэдров, изменяются размеры каналов и пустот. Как следствие, появляется возможность встраивания в кристаллическую решетку молекул воды, участвующих в формировании структуры. Существенным представляется тот факт, что во всех структурах протонированные вершины PO_4 -тетраэдров направлены внутрь каналов. Такое расположение протонов оказывает влияние на форму каналов, а их присутствие компенсирует отрицательный заряд каркаса в структурах этих соединений.

Рис. 6. Проекция структуры $\text{KAl}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на плоскость ac .

Основными полиэдрами в структуре $\text{KAl}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (см.⁶⁵) являются два типа AlO_6 -октаэдров и четыре кристаллографически независимых PO_4 -тетраэдра, которые формируют цепочки из соединенных между собой чередующихся AlO_6 - и HPO_4 -полиэдров. Эти цепочки простираются вдоль осей a и c , образуя каркас (рис. 6) с полостями, на размер и форму которых влияют катионы калия и протоны, входящие в состав HPO_4 -групп. Октаэдр первого типа $\text{Al}(1)\text{O}_6$, образованный четырьмя атомами кислорода четырех HPO_4 -групп и двумя атомами кислорода двух *цис*-расположенных молекул воды, имеет сильно искаженную форму, октаэдр $\text{Al}(2)\text{O}_6$ менее искажен и образован только атомами кислорода HPO_4 -групп. Параллельно оси a располагаются только $\text{Al}(1)\text{O}_6$ -октаэдры, параллельно оси c — только $\text{Al}(2)\text{O}_6$ -октаэдры. В структуре имеется два типа катионов K: координационная сфера K(1) построена из атомов кислорода только HPO_4 -групп, а в координационной сфере K(2) помимо атомов кислорода HPO_4 -групп присутствует также атом кислорода молекулы H_2O . В этих двух типах полиэдров к.ч. калия одинаковы и равны 9. В структуре дейтерированного аналога $\text{KAl}(\text{DPO}_4)_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$ (см.⁶⁵) было выявлено наличие семи типов водородных связей.

Различие в размерах катионов M^I и M^{III} оказывает существенное влияние на особенности строения кислых фосфатов $M^I M^{III}(\text{HPO}_4)_2$ ($M^I = \text{K, Rb, Cs, H}_3\text{O}$ и NH_4 ; $M^{III} = \text{Fe, V, In}$), кристаллизующихся в моноклинной сингонии. Особенно четко это прослеживается на примере соединений индия. Так, в семействе кислых фосфатов индия $M^I\text{In}(\text{HPO}_4)_2$ ($M^I = \text{K, Rb, NH}_4$, пр. гр. $P2_1/c$) объемы элементарной ячейки плавно увеличиваются в ряду $\text{K} - \text{NH}_4 - \text{Rb}$. Однако при переходе к цезию, имеющему наибольший ионный радиус среди рассматриваемых щелочных металлов, происходит резкое изменение параметров ячейки при сохранении той же пространственной группы ($P2_1/c$). Соединение $\text{CsIn}(\text{HPO}_4)_2$ по кристаллографическим характеристикам проявляет большее сходство с кислыми фосфатами $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}(\text{HPO}_4)_2$, $\beta\text{-(NH}_4\text{)V}(\text{HPO}_4)_2$ и $\beta\text{-RbV}(\text{HPO}_4)_2$, чем с $M^I\text{In}(\text{HPO}_4)_2$ ($M^I = \text{K, Rb, NH}_4$).

В структуре $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}(\text{HPO}_4)_2$ (см.⁶⁷) октаэдры FeO_6 объединяются между собой четырьмя тетраэдрами PO_4 . Блоки из октаэдров и тетраэдров формируют каркасную структуру в виде колонок, простирающихся вдоль направления a . В ней образуются полости, в которых размещаются катионы оксония.[§] Атом кислорода катиона H_3O^+ находится на расстоя-

[§] Наличие катиона H_3O^+ было подтверждено методом ИК-спектроскопии (узкая полоса поглощения при 3392 см^{-1}).

ниях 2.90–3.14 Å от семи ближайших атомов кислорода HPO_4 -групп. Структура кислых фосфатов $\beta\text{-M}^{\text{IV}}(\text{HPO}_4)_2$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{NH}_4, \text{Rb}$)⁶¹ и $\text{CsIn}(\text{HPO}_4)_2$ (см.⁵⁶) отличается от структуры $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}(\text{HPO}_4)_2$ (см.⁶⁷) наличием только двух тетраэдров PO_4 , связывающих однотипные октаэдры VO_6 и InO_6 внутри колонок. При переходе от $\beta\text{-RbV}(\text{HPO}_4)_2$ к $\text{CsIn}(\text{HPO}_4)_2$ происходит увеличение кислородного полиэдра атома M^{III} : к.ч. рубидия равно 7, цезия — 12.

Основой структуры триклинной модификации $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{HPO}_4)_2$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Rb}, \text{NH}_4$; $\text{M}^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{V}$)^{61,66} а также $(\text{NH}_4)(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{HPO}_4)_2$ ($x = 0.36$)⁵⁹ является смешанный каркас $\{\text{M}^{\text{III}}[\text{HPO}_4]_2\}_{3\infty}$ из октаэдров $\text{M}^{\text{III}}\text{O}_6$ и тетраэдров PO_4 . Он представляет собой ажурную постройку с крупными полостями, в которых размещаются одновалентные катионы. Размер и форма полостей допускают возможность миграции подвижных ионов в различных направлениях, что свидетельствует о возможности проявления этими соединениями ионообменных свойств.⁶⁸ Октаэдры $\text{M}^{\text{III}}\text{O}_6$ делят все вершины с шестью ближайшими тетраэдрами PO_4 . Три вершины каждого тетраэдра являются общими с вершинами трех соседних октаэдров, а четвертая, связанная с протоном, не входит в первую координационную сферу катионов M^{3+} .

Функциональная роль четвертой вершины состоит в объединении тетраэдров в группировки из трех полиэдров посредством водородных связей. Близость радиусов катионов V^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} и Ni^{3+} ($r_{\text{VI}}(\text{M}^{\text{III}}) = 0.64, 0.645, 0.61$ и 0.60 Å соответственно) позволяет предположить существование триклинной модификации у соединений $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{HPO}_4)_2$ с $\text{M}^{\text{I}} = \text{Rb}, \text{NH}_4$; $\text{M}^{\text{III}} = \text{Co}, \text{Ni}$.

Соединение $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{HPO}_4)_2$ (см.⁶⁸) является антиферромагнетиком и имеет две различные магнитные субъединицы, такие же как в случае $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$.⁷⁰ Следует отметить, что увеличение ионного радиуса катиона M^{III} в ряду $\text{Al}-\text{Ga}-\text{V}-\text{Fe}$ в кислых фосфатах состава $(\text{NH}_4)\text{M}^{\text{III}}(\text{HPO}_4)_2$ приводит к значительному деформированию октаэдров FeO_6 , в результате которого происходит разворот тетраэдров PO_4 вокруг FeO_6 . Это приводит к удвоению объема элементарной ячейки у Fe-аналога (триклинная модификация). У In-аналога триклинная модификация не обнаружена, что может свидетельствовать о ее неустойчивости в случае кислых фосфатов катионов M^{III} с большим радиусом.

Основным отличием моноклинной модификации $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{HPO}_4)_2$ от триклинной является способ связывания октаэдров и тетраэдров в бесконечные колонки вдоль оси a .

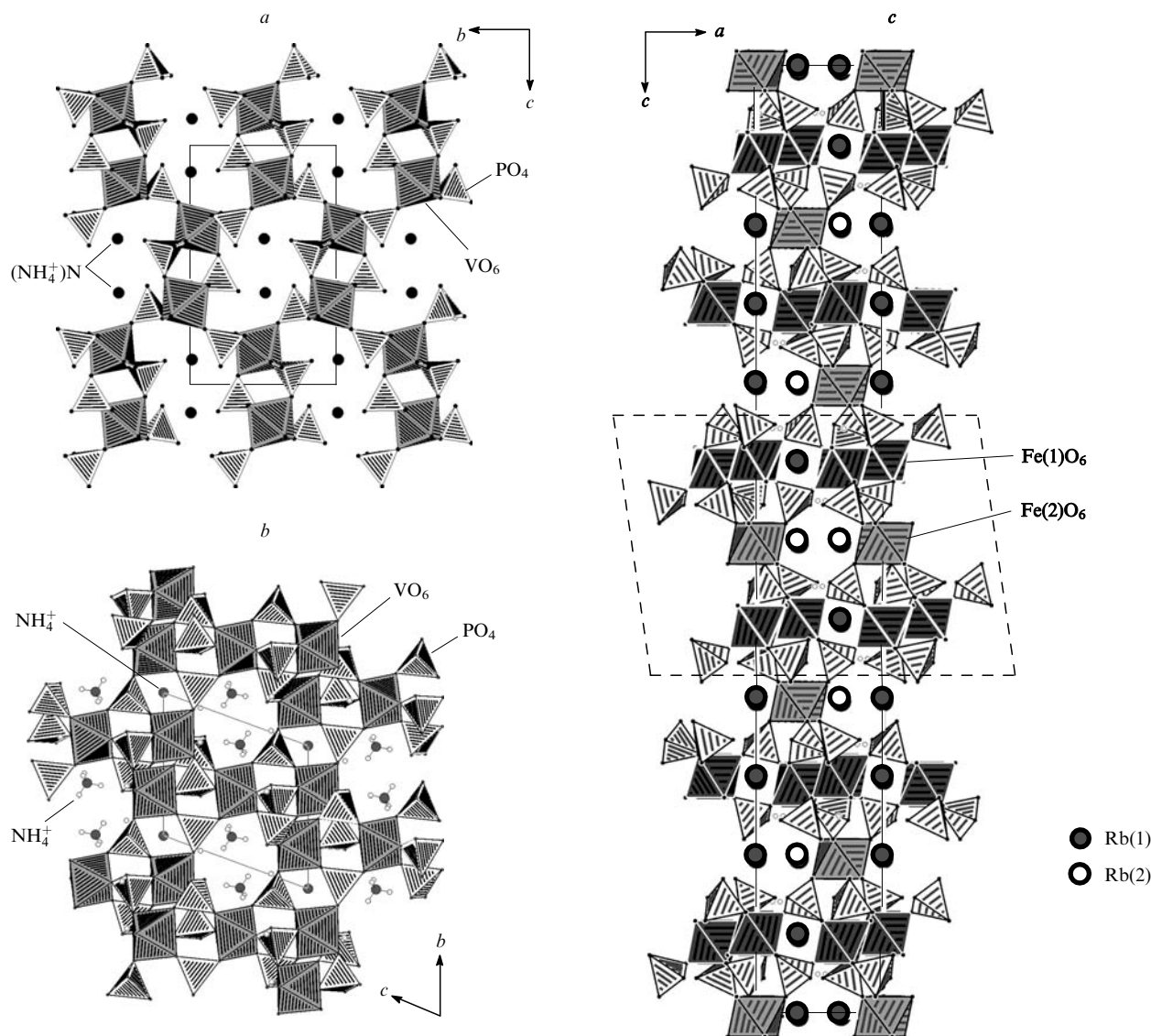


Рис. 7. Проекция структур моноклинного $\beta\text{-(NH}_4\text{)V(HPO}_4\text{)}_2$ (a) и триклинного $\alpha\text{-(NH}_4\text{)V(HPO}_4\text{)}_2$ (b) на плоскость bc , и тригонального $\text{RbFe(HPO}_4\text{)}_2$ (c) на плоскость ac .

Например, в структуре моноклинного β -(NH₄)V(HPO₄)₂ (рис. 7,а) колонки связаны в каркас посредством PO₄-тетраэдров, а в более сложной структуре триклинного α -(NH₄)V(HPO₄)₂ (рис. 7,б) за счет появления дополнительного VO₆-октаэдра эти колонки объединяются вдоль направления [100]. В результате в β -(NH₄)V(HPO₄)₂ формируются каналы одного типа с упорядоченно размещенными NH₄⁺-катионами, а в α -(NH₄)V(HPO₄)₂ присутствуют два типа каналов с ионами NH₄⁺ (см. рис. 7,а,б).

В структуре RbFe(HPO₄)₂ с тригональной сингонией⁶⁰ (рис. 7,с) прослеживается фрагмент, характерный для триклинной модификации соединений типа M^IM^{III}(HPO₄)₂. Однако, в отличие от низкосимметричной структуры, в которой тетраэдры, связывающие октаэдры в колонках, углублены в образующиеся между октаэдрами пустоты, в тригональной структуре расположение тетраэдров вокруг FeO₆-октаэдров отвечает симметрии оси 3.

В структуре RbFe(HPO₄)₂ можно выделить блок-тример Fe(1)₂Fe(2)(HPO₄)₁₂, в который входят два типа октаэдров: Fe(1)O₆ и Fe(2)O₆. Тримеры образуют спиральные колонки, направленные вдоль оси *c*. Каждая HPO₄- группа соединена с одним Fe(1)O₆- и одним Fe(2)O₆-октаэдром внутри тримера и одним Fe(1)O₆-октаэдром из соседнего блока-тримера таким образом, что реализуется трехмерный каркас [Fe(1)₂Fe(2)(HPO₄)₆]_{3∞}. Вдоль направлений [100] и [110] формируются туннели, в которых локализуются два типа катионов рубидия с к.ч. 12 и 9. Из проекции структуры RbFe(HPO₄)₂ на плоскость *ab* видно, что слои из атомов Fe(1) и Rb(1) чередуются со слоями из атомов Fe(2) и Rb(2) и перемежаются HPO₄-группами. Все атомы железа и рубидия находятся на осях третьего порядка, образуя вдоль оси *c* колонки с чередованием — Fe(1)Fe(2)Fe(1)Rb(2)Rb(1)Rb(2)Fe(1)—. В RbFe(HPO₄)₂ разность между радиусами катионов рубидия ($r_{\text{VII}}(\text{Rb}^+) = 1.73 \text{ \AA}$) и железа ($r_{\text{VI}}(\text{Fe}^{3+}) = 0.645 \text{ \AA}$) составляет $\sim 1.09 \text{ \AA}$. Аналогичное значение Δr характеризуется для катионов цезия ($r_{\text{XII}}(\text{Cs}^+) = 1.88 \text{ \AA}$) и индия ($r_{\text{VI}}(\text{In}^{3+}) = 0.76 \text{ \AA}$), а также для рубидия и ванадия ($r_{\text{VI}}(\text{V}^{3+}) = 0.64 \text{ \AA}$), что позволяет предположить возможность существования тригональных модификаций для CsIn(HPO₄)₂ и RbV(HPO₄)₂.

Уменьшение величины $\Delta r_{(\text{M}^{3+} - \text{M}^{3+})}$ в ряду Cs — Rb — K — Na (для одного сорта атомов M³⁺) приводит к уменьшению координационного числа катиона щелочного металла. Как следствие, возникает возможность образования нового структурного типа. Подтверждение этому можно найти в недавно определенных нами структурах семейства кислых фосфатов индия M^IIn(HPO₄)₂, где M^I = K, Rb и NH₄. Структуры этих соединений представляют каркасы из связанных между собой октаэдров и тетраэдров, формирующих бесконечные колонки вдоль направлений [100] и [001]. Они отличаются от структуры CsIn(HPO₄)₂ как способом связывания колонок в единый каркас, так и меньшим к.ч. атомов щелочного металла. Если в CsIn(HPO₄)₂ к.ч. цезия равно 12, то в M^IIn(HPO₄)₂ (M = K, Rb) к.ч. калия и рубидия равны 9. Что касается способа связывания колонок, то в CsIn(HPO₄)₂ одна колонка связана посредством четырех PO₄-тетраэдров с четырьмя ближайшими аналогичными колонками, а в M^IIn(HPO₄)₂ (M = K, Rb) таких взаимодействий восемь, причем нет тетраэдров, принадлежащих только одной колонке (рис. 8).

Тетраэдры PO₄ в M^IIn(HPO₄)₂ (M = K, Rb) имеют две общие вершины с октаэдрами InO₆ из одной колонки и одну — с октаэдром из соседней колонки. Четвертая (протонированная) кислородная вершина каждого тетраэдра направлена внутрь канала, сформированного при участии трех связанных тетраэдрами колонок. Внутри этих каналов располагаются катионы M^I. В структуре KIn(HPO₄)₂, в отличие от RbIn(HPO₄)₂, наблюдается сильное искажение InO₆-октаэдров. Эти особенности структуры KIn(HPO₄)₂

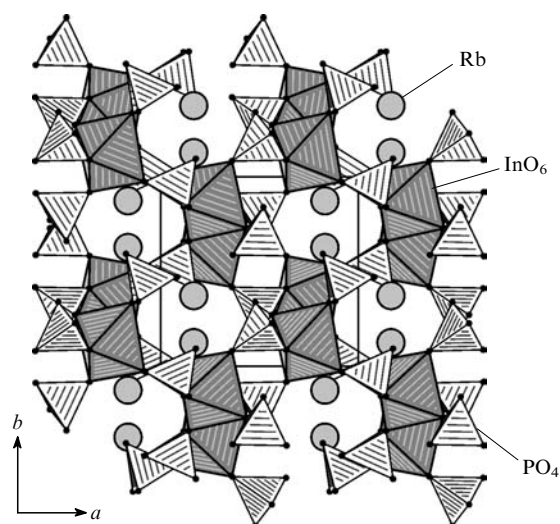


Рис. 8. Проекция структуры RbIn(HPO₄)₂ на плоскость *ab*.

позволяют предположить, что для натриевого аналога маловероятно образование данного структурного типа.

Натрий, для которого величина $\Delta r_{(\text{M}^{3+} - \text{M}^{3+})}$ достигает минимального значения (~ 0.23), образует соединения Na₂In₂(HPO₄)₄·H₂O⁵⁷ и Na₄In₈(HPO₄)₁₄(H₂O)₆·12 H₂O,⁶⁹ имеющие принципиально разное строение.

Структура Na₂In₂(HPO₄)₄·H₂O представляет собой каркас [In₂(HPO₄)₄]_{3∞}, построенный из двух типов InO₆-октаэдров и PO₄-тетраэдров, в основе которого лежит характерный структурный блок [In(1)In(2)(HPO₄)₄]. Каждый из двух разнотипных октаэдров InO₆ по вершинам связан с шестью PO₄-тетраэдрами, которые, в свою очередь, имеют по три кислородных атома, общих с тремя ближайшими октаэдрами. Оставшиеся вершины HPO₄-полиэдров, в которых находится протонированный атом кислорода, участвуют в образовании пяти водородных связей. Октаэдры и тетраэдры упакованы в слои параллельно оси *a*. В каркасе Na₂In₂(HPO₄)₄·H₂O имеются каналы двух типов: одни из них, вытянутые вдоль направления [100], заполнены катионами натрия и молекулами H₂O (рис. 9,а), другие, вытянутые вдоль направления [010], — пустые. Отметим, что способ сочленения атомов In, P и O в Na₂In₂(HPO₄)₄·H₂O (см.⁵⁷) подобен наблюдаемому в структурах Al₂O₃ (корунд) и Ti^{IV}Ti^{IV}(HPO₄)₄ (см.⁷¹).

Структура Na₄In₈(HPO₄)₁₄(H₂O)₆·12 H₂O состоит из слоев [In₈(HPO₄)₁₄(H₂O)₆], образованных PO₄-тетраэдрами и In(1)O₆-, In(2)O₅O_w-октаэдрами. Слои [In₈(HPO₄)₁₄(H₂O)₆] упаковываются в порядке *ABAB* согласно тригональной симметрии *P3c1*, не образуя каналов вдоль направления [001]. Слои, связываясь между собой через In(1)O₆-октаэдры, формируют каркас с каналами вдоль кристаллографических осей *a* и *b* (рис. 9,б). Эти каналы в сечении имеют форму 12-членных колец и содержат катионы Na⁺ и молекулы воды. Молекулы воды выполняют две функции: часть из них входит в первую координационную сферу катиона In(2), а другая заполняет каналы структуры (вода цеолитного типа). Частичная заселенность позиций катионов натрия и ближайших к ним атомов кислорода тесно связана с наличием аномально коротких связей (2.06–2.19 Å) между ними. Значения межатомных расстояний Na—O в полиэдре NaO_x и вне его близки, в этом проявляется аналогия соединения Na₄In₈(HPO₄)₁₄(H₂O)₆·12 H₂O с некоторыми гидратированными натриевыми цеолитами.⁷²

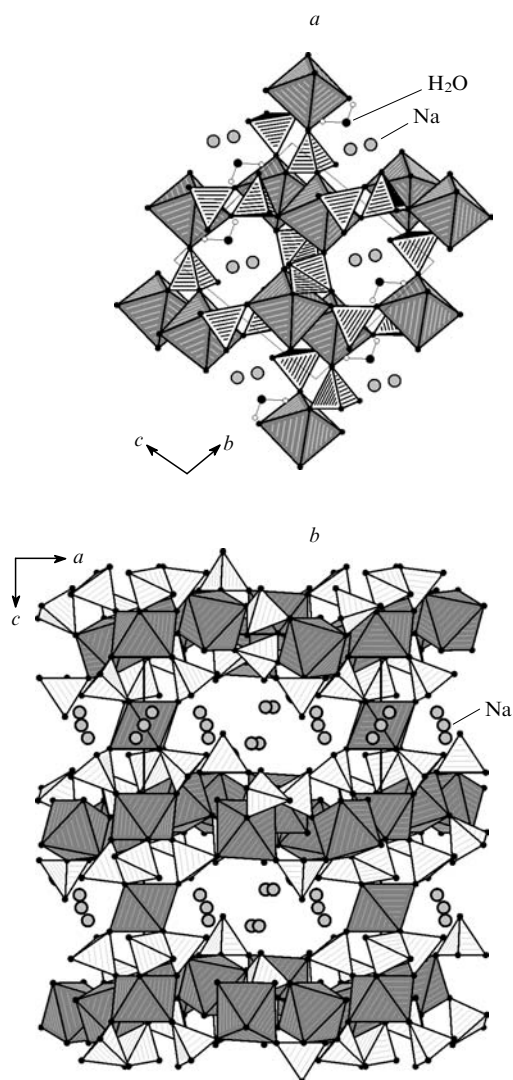


Рис. 9. Проекция структуры $\text{Na}_2\text{In}_2(\text{HPO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на плоскость bc (a) и проекция структуры $\text{Na}_4\text{In}_8(\text{HPO}_4)_{14}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ на плоскость ac (b).

Вторая группа сложных кислых фосфатов с общей формулой $\text{M}_x^{\text{I}}\text{M}_y^{\text{III}}(\text{HPO}_4)_z(\text{PO}_4)_u \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{M}^{\text{III}} = \text{V}, \text{Ga}, \text{In}$; $n = 0.5-2$) представлена тремя соединениями: $\text{Rb}_2\text{Ga}_4(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CsIn}_2(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ и $\text{CsV}_2(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$. Они кристаллизуются в двух структурных типах (табл. 6).

В моноклинном $\text{Rb}_2\text{Ga}_4(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ ⁵⁸ полиэдры GaO_x , HPO_4 и PO_4 формируют структуру открытого типа с каналами, содержащими катионы рубидия и молекулы воды (рис. 10, a). Наличие HPO_4 -групп и кристаллизационной воды в структуре подтверждено методом ИК-спектроскопии. Катионы $\text{Rb}(1)$ и $\text{Rb}(2)$ располагаются в полиэдрах $\text{M}^{\text{I}}\text{O}_9$ и $\text{M}^{\text{I}}\text{O}_{10}$ соответственно. Четыре кристаллографически различных атома галлия имеют разное координационное окружение: октаэдр, два тетраэдра и тригональную бипирамиду. Все полиэдры GaO_x имеют общие вершины с фосфатными тетраэдрами, которые, в свою очередь, за исключением ОН-вершин, координированы атомами галлия. Вдоль направления $[100]$ образуются два типа каналов. Протонированные кислородные вершины PO_4 -тетраэдров направлены внутрь каналов первого типа, где находятся катионы $\text{Rb}(1)$. Каналы второго типа содержат катионы $\text{Rb}(2)$ и молекулы H_2O . Минимальные расстояния $\text{O} \cdots \text{O}$, определяющие размеры каналов первого и второго типа, равны 5.34 и 5.43 Å соответственно. Формирование подобной структуры весьма вероятно и для RbAl -аналога, так как для алюминия характерно образование полиэдров с к.ч. 6, 5 и 4.

Соединение $\text{CsIn}_2(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ (центросимметричная структура)⁶³ обладает довольно сложным строением. Пять атомов кислорода из октаэдрического окружения In принадлежат тетраэдрам PO_4 и один атом кислорода — молекуле воды. Полиэдры HPO_4 имеют три общие вершины с соседними октаэдрами, а их четвертая протонированная вершина не входит в первую координационную сферу катиона In^{3+} . Тетраэдр PO_4 связан всеми вершинами с ближайшими InO_6 -октаэдрами. Полиэдры InO_6 , PO_4 и HPO_4 , связываясь между собой, образуют вдоль оси c одномерные ленты (рис. 10, b). Эти ленты посредством HPO_4 -групп объединяются в каркас. В образующихся в каркасе крупных пустотах располагаются катионы цезия (к.ч. цезия равно 11).

Кислый фосфат $\text{CsV}_2(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ имеет аналогичное строение,⁶² но за счет меньшего ионного радиуса ванадия координационный полиэдр катиона цезия увеличивается (к.ч. цезия равно 13). В данной структуре взаимодействие между лентами в некоторой степени напоминает взаимодействие в хорошо известном структурном типе $\text{M}^{\text{V}}\text{OPO}_4$, только $\text{M}^{\text{V}}\text{O}$ -компонент заменен на $\text{M}^{\text{III}}\text{OH}_2$ и между лентами имеются дополнительные фосфатные группы. Принимая во внимание разницу в размерах катионов ванадия и индия, вполне корректно предположить существование структур с подобной топологией каркаса для CsFe - и CsSc -соединений, поскольку ионные радиусы Fe и Sc находятся в интервале значений между $r_{\text{VI}}(\text{V}^{3+})$ и $r_{\text{VI}}(\text{In}^{3+})$.

К третьему типу сложных кислых фосфатов относятся соединения с общей формулой $\text{M}_x^{\text{I}}\text{M}_y^{\text{III}}(\text{H}_2\text{PO}_4)_z(\text{HPO}_4)_u \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{K}, \text{H}_3\text{O}, \text{NH}_4$; $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Fe}$; $n = 2-6$), содержа-

Таблица 6. Кристаллографические характеристики соединений $\text{M}_x^{\text{I}}\text{M}_y^{\text{III}}(\text{HPO}_4)_z(\text{PO}_4)_u \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{M}_x^{\text{I}}\text{M}_y^{\text{III}}(\text{H}_2\text{PO}_4)_z(\text{HPO}_4)_u \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Соединение	Сингония	Пр. гр.	Z	Параметры элементарной ячейки				Ссылки
				a, Å	b, Å	c, Å	β, град	
$\text{Rb}_2\text{Ga}_4(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$	Моноклинная	$P2_1$	2	5.061	21.643	8.207	91.8	58
$\text{CsV}_2(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$	»	$P2_1/a$	4	10.004	17.812	6.370	97.0	62
$\text{CsIn}_2(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$	»	$P2_1/c$	4	6.580	18.092	10.180	97.9	63
$(\text{H}_3\text{O})\text{Al}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_6(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	»	$C2/c$	4	16.722	9.437	17.126	90.9	73
$(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_6(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	»	$C2/c$	4	16.797	9.528	17.609	90.6	74
$\text{KFe}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_6(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	»	$C2/c$	4	17.01	9.604	17.50	90.9	75
$(\text{NH}_4)\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_6(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	»	$C2/c$	4	16.845	9.611	17.647	90.9	76
$(\text{NH}_4)_{0.33}\text{Al}_{0.89}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Тригональная	$P31c$	6	8.905	—	16.488	—	77
$(\text{NH}_4)\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_3(\text{PO}_3(\text{OH})_{0.67}\text{O}_{0.33})_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	»	$P31c$	2	9.151	—	16.862	—	78

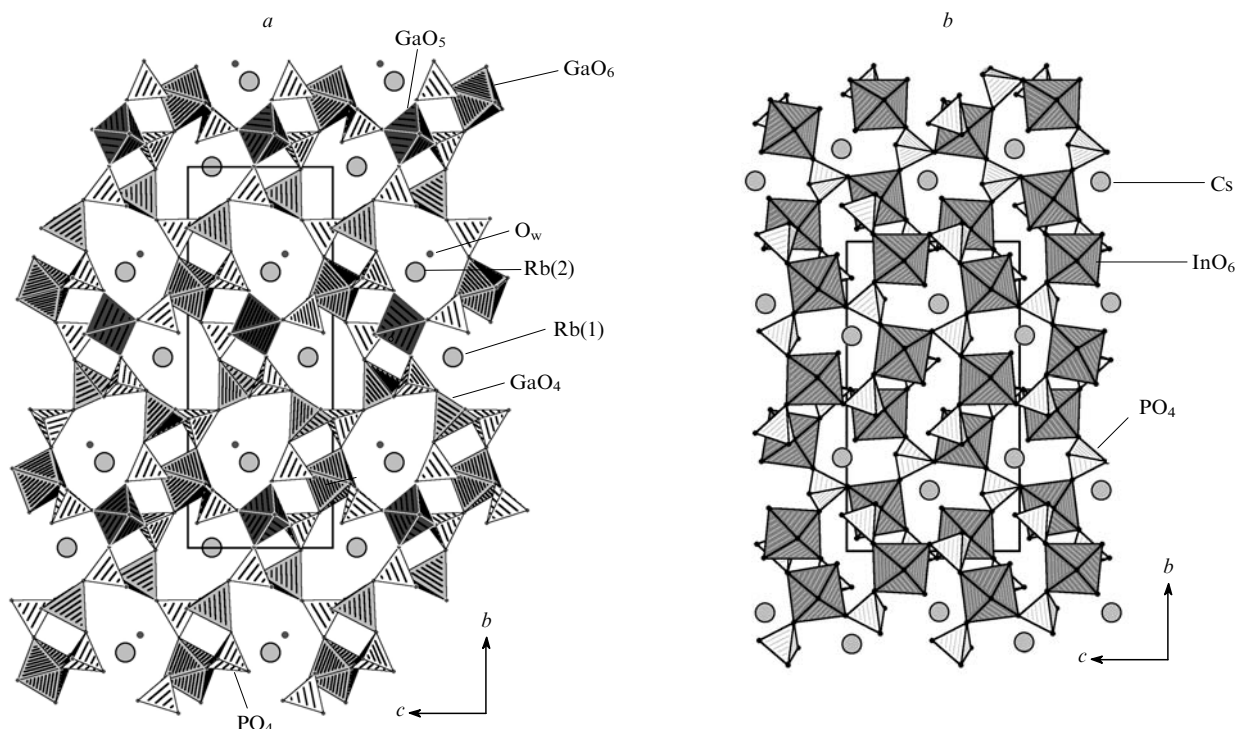


Рис. 10. Проекция структур $\text{Rb}_2\text{Ga}_4(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ (a) и $\text{CsIn}_2(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ (b) на плоскость bc .

щие два вида кислых фосфатных анионов — HPO_4^{2-} и H_2PO_4^- . В табл. 6 приведены кристаллографические характеристики двух структурных разновидностей таких соединений: моноклинной и тригональной. Для этих соединений характерно отношение $\text{M}^{\text{I}}:\text{M}^{\text{III}}$, равное 1:3. По-видимому, их устойчивость определяется значительным различием радиусов M^{I} - и M^{III} -катионов.

Для Al и Fe были получены кислые фосфаты состава $\text{M}^{\text{I}}\text{M}_3^{\text{III}}(\text{H}_2\text{PO}_4)_6(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{K}, \text{H}_3\text{O}, \text{NH}_4$)^{73–77} с соотношением $\text{H}_2\text{PO}_4:\text{HPO}_4 = 3:1$. Кристаллизационная вода в этих соединениях не входит в координационную сферу M^{III} -катионов. В структуре моноклинного фосфата состава $\text{KFe}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_6(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рис. 11, a)⁷⁵ явно выражен слоистый мотив. В слое можно выделить характерный блок, построенный из двух видов октаэдров FeO_6 , которые связаны между собой фосфатными группами двух сортов — $[\text{HPO}_4]^{2-}$ и $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$ (рис. 11, b). Межслоевое пространство занято молекулами воды. Слои размножены элементами симметрии структуры (пр. гр. $C2/c$) таким образом, что каналы вдоль направления $[001]$ не образуются. В слоях имеются пустоты, в которых размещаются атомы калия, образующие полиэдры KO_{12} . Связь между слоями и, соответственно, дополнительная устойчивость структуры обеспечиваются водородными связями между атомами кислорода фосфатных групп и молекул воды. Располагая данными по строению соединений $\text{M}^{\text{I}}\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_6(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, где $\text{M}^{\text{I}} = \text{K}, \text{H}_3\text{O}, \text{NH}_4$, а также их $(\text{H}_3\text{O})\text{Al}$ -аналога, можно предположить существование соединений подобного состава и для $\text{M}^{\text{III}} = \text{Ga}, \text{V}$.

Особенностью соединений $(\text{NH}_4)_{0.33}\text{Al}_{0.89}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (см.⁷⁷) и $(\text{NH}_4)\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_3(\text{PO}_3(\text{OH})_{0.67}\text{O}_{0.33})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (см.⁷⁸) является наличие в их составе молекул воды, выполняющих различные функции. Структуры этих тригональных кислых фосфатов различаются количеством формульных единиц в элементарной ячейке: 6 и 2 соответственно.^{77, 78} Три кристаллографически независимых M^{III} -катиона образуют практически неискаженные MO_6 -октаэдры, в которых расстояние $\text{M}^{\text{III}}-\text{O}$ закономерно увеличивается в соответствии с ростом ионных радиусов M^{III} . Структурная формула $(\text{NH}_4)_{0.33}\text{Al}_{0.89}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ отражает различ-

ную роль воды в кристаллическом мотиве этого соединения. Три независимые OH-группы, входящие в состав HPO_4 - ($\text{P}(1)\text{O}_4$ -тетраэдр) и H_2PO_4 -групп ($\text{P}(2)\text{O}_4$ -тетраэдр), и две молекулы воды, одна из которых координирует атом Al, а

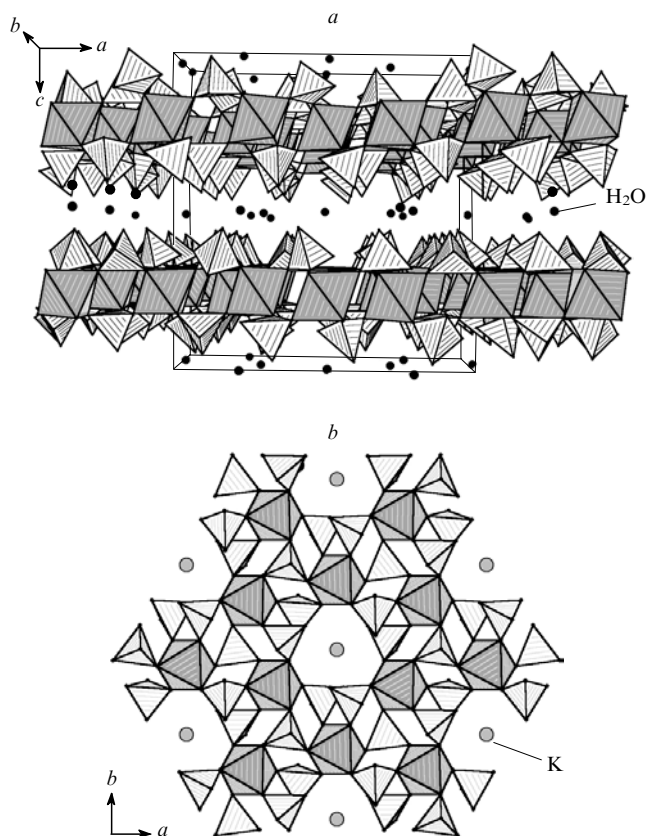


Рис. 11. Вид структуры $\text{KFe}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_6(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ вдоль направления $[010]$ (a) и проекция этой структуры на плоскость ab (b).

вторая — NH_4 -группу, участвуют в образовании водородных связей. Ионы NH_4^+ располагаются в окружении девяти атомов кислорода, большая часть из которых принадлежит OH -группам или молекулам H_2O .

Кристаллическая структура тригональных NH_4Al - и NH_4Fe -фосфатов представляет собой каркас, в котором октаэдры $\text{M}^{\text{III}}(2)\text{O}_6$ и $\text{M}^{\text{III}}(3)\text{O}_6$, расположенные на осях третьего порядка, делят все вершины с фосфатными тетраэдрами, а октаэдр $\text{M}^{\text{III}}(1)\text{O}_6$ имеет три общие вершины с тетраэдрами PO_4 и три вершины, занятые атомами кислорода молекул воды. В структуре NH_4Fe -фосфата (рис. 12, *a, b*)⁷⁸ выявлено статистическое заселение позиции протонированного атома кислорода в $\text{P}(1)$ -тетраэдре атомом водорода — $(\text{OH})_{2/3}\text{O}_{1/3}$.

Структурный блок из двух октаэдров, связанных вершинами с девятью тетраэдрами (рис. 12, *b*), является фрагментом кристаллических структур многих политипных минералов, например, кокимбита, паракокимбита и ферринатрита $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3$. В последнем соединении подобные фрагменты, образованные Fe -октаэдрами и SO_4 -тетраэдрами, объединяются в цепочки, параллельные оси c , которые «нанизаны» на оси третьего порядка тригональной ячейки (пр. гр. $P\bar{3}$). Таким образом, в кристаллических мотивах различных классов соединений повторяется один и тот же фрагмент. Степень полимеризации такого фрагмента определяет структурное разнообразие соединений. Следует отметить, что если октаэдры с координатами $(1/3; 2/3; z)$, расположенные на одной оси третьего порядка, объединяются с помощью тетраэдров с такими же октаэдрами в позиции $(2/3; 1/3; z)$, расположенными на другой оси третьего порядка, то получается большое число структур, подобных NH_4Al - и NH_4Fe -фосфатам. Такие структуры можно отнести к классу структур цеолитного типа. Подобная структура может быть реализована и в соединениях с вакансией в позиции M^{I} -катиона. В этом случае кристаллохимическая формула будет иметь вид $\square\text{M}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{H}_2\text{O}$.⁷⁷

Четвертый тип кислых фосфатов $\text{M}_2^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ известен только для галлия.⁶⁴ Состав этого соединения уникален, так как оно содержит протонированные

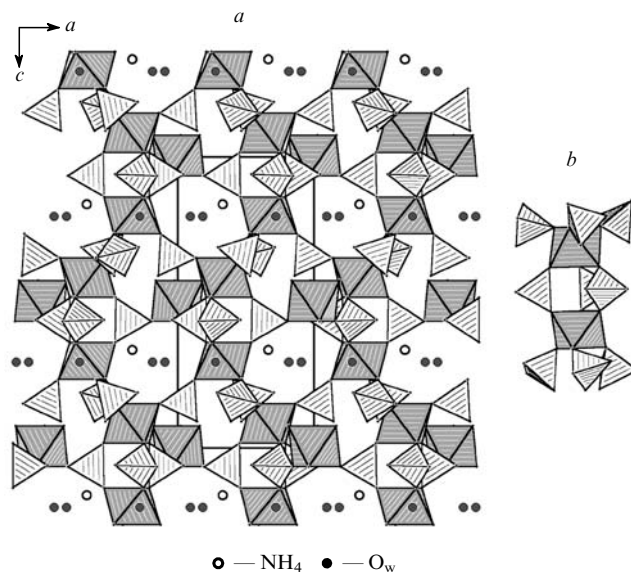


Рис. 12. Проекция структуры $(\text{NH}_4)\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)[\text{PO}_3(\text{OH})_{0.67}\text{O}_{0.33}]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на плоскость ac (*a*) и структурный блок из двух октаэдров (*b*).

фосфатные группы всех трех типов: HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- и H_3PO_4 . Соединение $\text{Cs}_2\text{Ga}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в тетрагональной сингонии с редкой нецентросимметричной ячейкой (пр. гр. $I4_1cd$, $a = 20.168$, $c = 18.287$ Å, $Z = 16$). Атом галлия в этом соединении имеет слегка искаженное октаэдрическое окружение из атомов кислорода: четыре атома кислорода принадлежат HPO_4^- , а два — H_2PO_4 -группам (рис. 13, *a*). Одна H_2PO_4^- и две HPO_4^- группы вместе с октаэдром GaO_6 составляют характерный структурный блок $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_2]_{\infty}^{2-}$. Из этих блоков формируются бесконечные колонки вдоль направления $[001]$ с периодом идентичности, включающим четыре GaO_6 -октаэдра

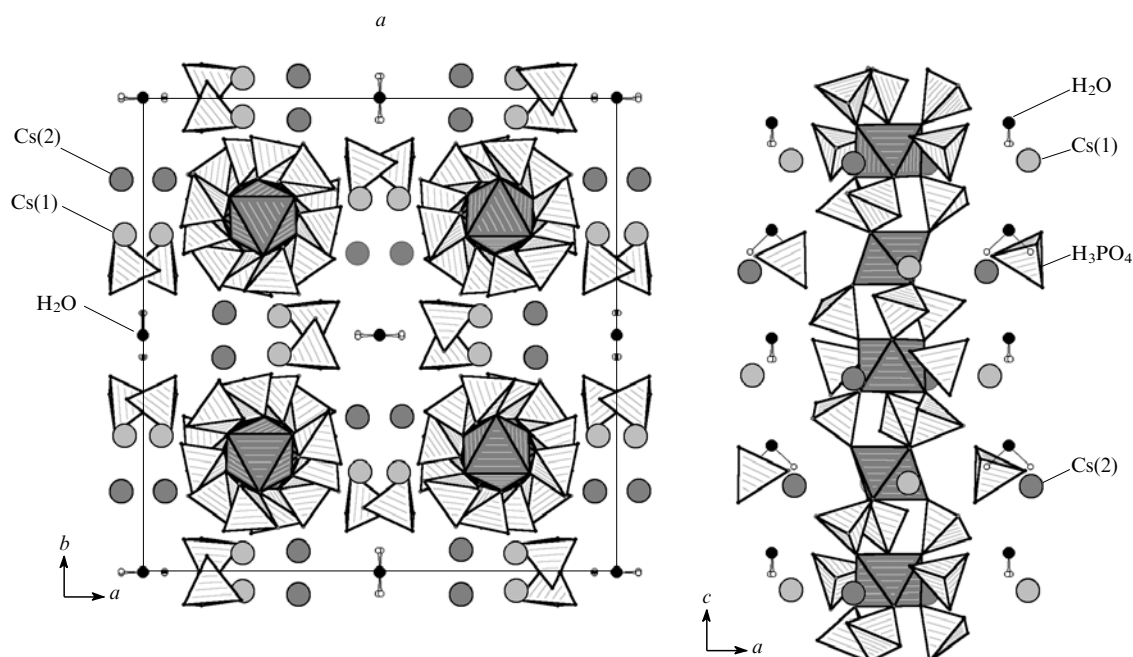


Рис. 13. Проекция структуры $\text{Cs}_2\text{Ga}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ на плоскость ab (*a*) и фрагмент колонки $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_2]_{\infty}$ в сочетании с молекулами H_3PO_4 , H_2O и катионами Cs^+ (*b*).

Таблица 7. Характеристика структур различных типов кислых фосфатов M^I - и M^{III} -катионов.

Тип соединения	Отношение $M^I : M^{III}$	Тип и соотношение фосфатных групп	Сингония	Пр. гр.	Строительные блоки	Тип структуры
$M_x^I M_y^{III} (H_2PO_4)_z (HPO_4)_u \cdot n H_2O$ $M^I = K, NH_4, H_3O; M^{III} = Al, Fe$	1 : 3	$H_2PO_4 : HPO_4 = 3 : 1$	Моноклинная	$C2/c$	$[M^{III}O_6] + [HPO_4]$ и $[H_2PO_4]$	Слоистая
		$H_2PO_4 : HPO_4 = 1 : 1$	Тригональная	$P\bar{3}1c$	$[M^{III}O_5O_w] + [HPO_4]$ и $[H_2PO_4]$	Каркасная
$M_x^I M_y^{III} (HPO_4)_z (PO_4)_u \cdot n H_2O$ $M^I = Rb, Cs; M^{III} = Ga, In, V$	1 : 2	$HPO_4 : PO_4 = 2 : 1$	Моноклинная	$P2_1/c$	$[M^{III}O_5O_w] + [HPO_4]$ и $[PO_4]^a$	»
		$HPO_4 : PO_4 = 1 : 4$	»	$P2_1/c$	$[M^{III}O_{4.5,6}] + [HPO_4]$ и $[PO_4]$	»
$M_x^I M_y^{III} (HPO_4)_z \cdot n H_2O$ $M^I = Na; M^{III} = In$	1 : 2	HPO_4	Тригональная	$P\bar{3}c1$	$[InO_6]$ и $[InO_5O_w] + [HPO_4]$	»
$M_x^I M_y^{III} (HPO_4)_z \cdot n H_2O$ $M^I = Na, K, Rb, Cs, NH_4, H_3O;$ $M^{III} = Al, Ga, In, V, Fe$	1 : 1	HPO_4	Тригональная	$P\bar{1}$	$[M^{III}O_6] + [HPO_4]^b$	»
			Моноклинная	$P2_1/c$		»
			Тригональная	$R\bar{3}c$	$[M^{III}O_6] + [HPO_4]^c$	»
$M_x^I M_y^{III} (H_2PO_4)_z (HPO_4)_u (H_3PO_4)_m \cdot n H_2O$ ($M^I = Cs; M^{III} = Ga$)	2 : 1	$H_2PO_4 : HPO_4 : H_3PO_4 = 1 : 2 : 1$	Тетрагональная	$I4_1cd$	$[M^{III}O_6] + [HPO_4], [H_2PO_4]$ и $[H_3PO_4]$	Цепочечная

^a Ленты, ^b колонки, ^c спиральные колонки.

(в соответствии с наличием в структуре винтовой оси 4₁, рис. 13, б). Каждая такая колонка соединена с четырьмя соседними колонками водородными связями через молекулы H_3PO_4 .

Кристаллическая решетка содержит крупные полости, в которых размещаются молекулы воды и катионы цезия. В структуре имеется два типа атомов Cs. Атом Cs(2) располагается в сильно деформированном полиэдре Cs(2)O₁₁, образованном атомами кислорода фосфатных групп всех трех типов и молекулой H_2O , которая участвует в формировании цепочек Cs(2)—O_w—Cs(2). Полиэдры Cs(1)O₉ менее искажены и не связаны молекулами воды.

Из анализа межатомных расстояний в полиэдрах структуры Cs₂Ga(H₂PO₄)(HPO₄)₂·H₃PO₄·0.5 H₂O следует, что в принципе возможно заселение позиций галлия атомами Al, Fe и V, ионные радиусы которых не сильно отличаются от ионного радиуса галлия. Эта замена может привести к искажению симметрии элементарной ячейки, но основной структурный блок $[M^{III}(H_2PO_4)(HPO_4)_2]_{\infty}^{2-}$ должен сохраниться. Напротив, замена цезия на рубидий или калий вызовет распад структуры из-за стремления катионов с меньшим радиусом иметь меньшие координационные полиэдры.

Рассмотренные особенности строения кислых фосфатов одно- и трехвалентных катионов, наличие HPO₄⁻, H₂PO₄⁻ групп, а также наличие молекул воды и способ их связывания в структурах этих соединений обуславливают как температурный диапазон устойчивости кислых фосфатов, так и возможности их использования для синтеза других классов соединений.

Термическое разложение кислых фосфатов $M^I M^{III}(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$ ($M^I = Na, K, Rb, Cs$) сопровождается образованием пирофосфатов $M^I M^{III}P_2O_7$. Разложение RbFe(HPO₄)₂ сопровождается удалением молекулы воды в интервале температур 350–550°C и приводит к образованию кристаллического RbFeP₂O₇. Термическое разложение $M^I In(HPO_4)_2$ ($M^I = K, Rb, Cs$) начинается около 280°C и завершается при 550–650°C образованием $M^I InP_2O_7$. В случае (NH₄)In(HPO₄)₂ продукт разложения при 800°C представляет собой смесь In₄(P₂O₇)₃ и In(PO₃)₃. Термическое разложение (H₃O)Fe(HPO₄)₂ проходит в две стадии. На первой стадии при 670°C удаляется H₂O и образуется кислый пирофосфат, который затем разлагается при 870°C до Fe₂P₂O₇ и Fe(PO₃)₂. В процессе нагревания Na₂In₂(HPO₄)₄·H₂O происходит потеря молекулы воды (~365°C) и последующая кристаллизация неидентифицированной фазы, которая плавится при 1208°C.

Термическое разложение кислых фосфатов второго и третьего типа протекает по сложной схеме без образования однофазных продуктов. В случае Rb₂Ga₄(HPO₄)(PO₄)₄·0.5 H₂O удаление кристаллизационной воды и последующая

дегидратация наблюдаются при 250–600°C. Дегидратация (NH₄)_{0.33}Al_{0.89}(H₂PO₄)(HPO₄)·2 H₂O осуществляется последовательно. Сначала при 320°C удаляются входящие в состав соединения молекулы воды и ионы аммония, после этого распадаются гидро- и дигидрофосфатные анионы, и на завершающей стадии кристаллизуется AlPO₄ (тридимитовая модификация).

Сравнение различных методов синтеза и знание особенностей строения кислых фосфатов одно- и трехвалентных катионов позволяет сделать вывод о преимущественной роли стерических факторов в процессе образования различных типов сложных кислых фосфатов (табл. 7). Введение различных органических добавок и использование в ряде случаев фтора в качестве минерализатора оказывает меньшее влияние на состав образующихся соединений, чем соотношение и различие в размерах M^I - и M^{III} -катионов. Влияние M^I - и M^{III} -катионов на устойчивость сложных кислых фосфатов в сочетании с созданием определенных условий образования различных протонированных форм фосфатных групп в водных растворах является основой для направленного синтеза новых соединений.

IV. Фторидофосфаты одно- и трехвалентных катионов

Фторидофосфаты одно- и трехвалентных катионов в зависимости от соотношения катионов (M^I, M^{III}) и анионов (F^- и PO_4^{3-}) образуют несколько групп соединений, составы которых отвечают формулам $M^I M^{III}FPO_4$, $M_3^I M_2^{III}F_3(PO_4)_2$, $M_5^I M^{III}F_2(PO_4)_2$ и $(M^I, M^{II}, M^{III})_5F(PO_4)_3$ ($M^I = Li, Na, K, NH_4$; M^{II} — щелочноземельные элементы; M^{III} — *p*-, *d*- или *f*-элементы). Существование четырех различающихся по составу фторидофосфатов натрия-РЗЭ было установлено при изучении фазообразования в тройных системах Na⁺, M^{III}/F^- , PO_4^{3-} ($M^{III} = La, Nd, Gd, Er$) методом РФА.^{79, 80} Среди фторидофосфатов имеются минералы, в частности, амблигонит LiAlFPO₄,^{81, 82} таворит LiFe(OH,F)PO₄,⁸³ лакруасит NaAlFPO₄ (см.⁸⁴) и апатитоподобные делонит NaCa₃CeF(PO₄)₃ и беловит NaSr₃CeF(PO₄)₃. В составе некоторых фторидофосфатов фторид-ион частично замещен на близкий по размеру гидроксид-ион. Отношение OH : F может изменяться: ср., Na₃Fe₂[(OH)₂F](PO₄)₂ (см.⁸⁵) и $M^I M^{III}F_{1-\delta}(OH)_\delta PO_4$ ($M^I = K, Rb, NH_4$; $M^{III} = Al, Ga, In$; $\delta \approx 0.3, 0.5$).⁸⁶

1. Синтез

Синтез фторидофосфатов различных типов — $M^I M^{III}FPO_4$ ($M^I = Na, K, NH_4$; $M^{III} = Al, Cr, Fe, Ga, In, Y, Gd-Ho$),

$\text{Na}_3\text{Fe}_2[(\text{OH})_2\text{F}](\text{PO}_4)_2$, $\text{Na}_3\text{M}^{\text{III}}\text{F}_3(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Al, V, Cr, Fe, Ga}$), $\text{Na}_3\text{M}^{\text{III}}\text{F}_2(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Al, Cr, Ga}$), $(\text{Na}, \text{M}^{\text{II}}, \text{M}^{\text{III}})_3\text{F}(\text{PO}_4)_3$ (M^{II} — щелочноземельный металл; M^{III} — РЗЭ) — осуществляли в твердой фазе, кристаллизацией из раствора в расплаве или гидротермальным методом.

Соединения $\text{NaM}^{\text{III}}\text{FPO}_4$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Gd, Tb, Dy}$) были получены нагреванием стехиометрических количеств $\text{M}^{\text{III}}\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Gd, Tb, Dy}$) и NaF на воздухе при температуре 550°C ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Gd, Tb}$) или 500°C ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Dy}$). Фторидофосфаты калия $\text{KM}^{\text{III}}\text{FPO}_4$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Cr, Fe}$) получены по реакции оксида хрома (или железа) с расплавами $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ в присутствии KF при температурах $600-800^\circ\text{C}$. В чистом виде эти соединения образуются в диапазоне соотношений $\text{K}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ от 1:1 до 1:1.7 ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Cr}$) или от 1:1.5 до 1:2 ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Fe}$), а при меньших соотношениях $\text{K}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ продукт реакции представляет собой соответствующий пиррофосфат $\text{KM}^{\text{III}}\text{P}_2\text{O}_7$.

Для твердофазного синтеза соединений семейства фторидофосфатов $\text{Na}_3\text{M}_2^{\text{III}}\text{F}_3(\text{PO}_4)_2$, содержащих алюминий, хром или железо, использовали двух-, трех- или четырехкомпонентные смеси ($\text{NaF}-\text{M}^{\text{III}}\text{PO}_4$, $\text{M}^{\text{III}}\text{F}_3-\text{M}^{\text{III}}\text{PO}_4-\text{Na}_3\text{PO}_4$, $\text{NaF}-\text{M}^{\text{III}}\text{PO}_4-\text{NaCl}-\text{ZnCl}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{M}_2^{\text{III}}\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{NaF}$ (см.^{85, 87-90})). Реакцию осуществляли в атмосфере аргона при $T = 600-880^\circ\text{C}$. Фторидофосфаты натрия-алюминия(железа) получали методом перекристаллизации фторидофосфатных стекол, которые образуются при нагревании смесей $\text{NaPO}_3-\text{M}^{\text{III}}\text{F}_3$ или $\text{NaF}-\text{M}^{\text{III}}\text{PO}_4-\text{M}^{\text{III}}\text{F}_3$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Al, Fe}$) выше точки плавления с последующим охлаждением на воздухе до температуры кристаллизации. Алюминийсодержащее стекло, для которого отмечена большая разница в температурах кристаллизации и стеклования, более стабильно, чем железосодержащее.

Из фторидофосфатов семейства $\text{M}_3^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_2(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Al, Cr, Fe, Ga}$) получены только натрийсодержащие производные. Твердофазный синтез большинства соединений такого состава осуществляли в системе $\text{M}_2^{\text{III}}\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{NaF}$ (или NaCl) ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Cr, Fe, Ga}$) при $T \approx 750-1300^\circ\text{C}$ с использованием методики кристаллизации из раствора в расплаве.⁹¹⁻⁹⁵ Производное алюминия было получено двумя путями: твердофазной реакцией в системе $\text{AlF}_3-\text{Al}(\text{OH})_3-\text{NaH}_2\text{PO}_4-\text{Na}_3\text{PO}_4$ при $T = 1000^\circ\text{C}$ и осаждением из раствора.⁹⁶ Во втором случае в водный раствор NaH_2PO_4 при температуре 80°C вносили $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Суспензию выдерживали в течение нескольких дней при $T = 60^\circ\text{C}$, после чего начиналась кристаллизация.

Натрий-РЗЭ-содержащие фторидофосфаты получали с использованием двух-, трех- или четырехкомпонентных смесей $\text{Na}^+, \text{M}^{\text{III}}/\text{F}^-, \text{PO}_4^{3-}$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{La, Nd, Gd, Er}$). Смеси отжигали в инертной или восстановительной атмосфере, а также в вакууме при температуре от 750 до 1150°C .^{79, 80} При синтезе фторидофосфатов РЗЭ на воздухе продолжительность отжига образцов следует строго контролировать, так как время отжига сильно влияет на состав конечного продукта. Так, при отжиге образцов в течение 12–18 ч (750°C) образовывался фторидофосфат заданного состава; при более длительном нагревании (72 ч) наблюдалось образование оксофторидов РЗЭ и двойных фосфатов $\text{Na}_3\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{РЗЭ}$).

Твердофазный синтез апатитоподобных фторидофосфатов РЗЭ осуществляли из $\text{M}^{\text{II}}\text{CO}_3$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca, Sr, Ba}$), кислого фосфата аммония, оксида РЗЭ и избытка NaF при температуре $\sim 1200^\circ\text{C}$.⁹⁷⁻⁹⁹ Фазы переменного состава $\text{Li}_x\text{M}_x^{\text{III}}\text{Y}_{1-x}\text{F}_{4x}(\text{PO}_4)_{1-x}$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Gd-Lu}$, Y ; $0 \leq x \leq 0.45$) были получены нагреванием стехиометрических количеств двойного фторида $\text{LiM}^{\text{III}}\text{F}_4$ и ортофосфата иттрия при температуре 800°C .¹⁰⁰

В многокомпонентных системах $\text{M}^{\text{I}}\text{F}-\text{M}_2^{\text{III}}\text{O}_3-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Li, Na, K, NH}_4$; $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al, Fe, Ga, In, Y, Ho, Er}$) в гидротермальных условиях могут образоваться фторидо-

фосфаты различных составов.^{83, 85, 86, 101, 102} Так, в системе $\text{LiF}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ при $T \approx 300-500^\circ\text{C}$ и $p \approx 1.5$ кбар образуются $\text{LiFe}[(\text{OH}), \text{F}]\text{PO}_4$ (синтетический минерал таворит)⁸³ и такие аналоги природных фосфатов железа, как трифилин LiFePO_4 , саркопсид $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ и цвизелит Fe_2FPO_4 (см.¹⁰²). Фторидофосфат калия-галлия, KGaFPO_4 , в отличие от аналогичных соединений алюминия и железа, получить не удалось, хотя использовали различные варианты твердофазного синтеза (смесь $\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4-\text{KF}$) и кристаллизацию из расплава (безводная система $\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{KPO}_3-\text{KF}$). Соединения с частичным замещением фторид-иона на гидроксильную группу, $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_{1-\delta}(\text{OH})_\delta\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{K, Rb, NH}_4$; $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al, Ga, In}$; $\delta \approx 0.3; 0.5$)^{86, 103, 104} и $\text{Na}_3\text{Fe}_2[(\text{OH})_2\text{F}](\text{PO}_4)_2$,⁸⁵ были получены только в гидротермальных условиях.

После успешного синтеза ряда пористых кристаллических алюмосиликатов (цеолитов) и алюмофосфатов были предприняты попытки получить пористые фторидофосфаты с общей формулой $\text{A}_m\text{M}_x^{\text{III}}\text{F}_y(\text{PO}_4)_z$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Ga, Fe, In}$; A — органический амин). Предполагалось, что такие соединения могут найти применение как катализаторы, молекулярные сита или ионообменники. При изучении фазообразования в системах $\text{NH}_4\text{F}-\text{M}_2^{\text{III}}\text{O}_3-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{amine}-\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Ga, Fe}$) и $\text{NH}_4\text{F}-\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{SO}_4)_2-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{amine}-\text{H}_2\text{O}$ при $T = 180^\circ\text{C}$ и $p = 18$ бар были получены аммонийсодержащие фторидофосфаты $\text{NH}_4\text{M}^{\text{III}}\text{FPO}_4$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Ga, Fe}$)^{105, 106} и $\text{NH}_4\text{Ce}^{\text{IV}}\text{F}_2\text{PO}_4$ (см.¹⁰⁷). При использовании Ga_2O_3 наряду с $\text{NH}_4\text{GaFPO}_4$ образуется аммонийсодержащий фторидофосфат необычного состава $(\text{NH}_4)_2\text{Ga}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)$.¹⁰⁶

Для получения поликристаллических образцов соединений $\text{Na}_3\text{M}_2^{\text{III}}\text{F}_3(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{V, Ga}$) использовали низкотемпературный гидротермальный режим ($T = 180^\circ\text{C}$, $p = 18$ бар). Однако конечные продукты были загрязнены промежуточными продуктами синтеза. Методика синтеза фторидофосфата натрия-ванадия, $\text{Na}_3\text{V}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)_2$,⁸⁷ отличалась от обычно используемой. Оксид ванадия V_2O_5 растворяли в фосфорной кислоте и восстанавливали водным раствором N_2H_4 до появления зеленой окраски раствора (V^{3+} -ион), после чего добавляли NaF (молярное соотношение $\text{Na}:\text{V} = 4.3:2$). Полученный раствор сначала нагревали при 180°C и 18 бар, а затем при 700°C и 2 кбар, после чего медленно охлаждали со скоростью 10°C в час до комнатной температуры. В результате был выделен фторидофосфат $\text{Na}_3\text{V}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)_2$. Соединение $\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)_2$ (см.⁸⁷) не удалось выделить в чистом виде (оно содержало примеси GaPO_4 и GaF_3).

Фторидофосфаты алюминия — $\text{K}_3\text{Al}_4\text{F}_9(\text{PO}_4)_2$ (см.¹⁰⁸) и $(\text{NH}_4)\text{Al}_2\text{F}(\text{PO}_4)_2$ (см.¹⁰⁹) — были получены гидротермальным методом в виде побочных фаз при изучении систем $\text{M}^{\text{I}}\text{F}-\text{M}_2^{\text{III}}\text{O}_3-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$.

2. Строение и свойства

Натрийсодержащие фторидофосфаты состава $\text{NaM}^{\text{III}}\text{FPO}_4$ известны только для $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}$, РЗЭ. В структурах соединений $\text{NaM}^{\text{III}}\text{FPO}_4$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Y, Gd-Er}$)^{110, 111} атомы M^{III} располагаются в 8-координационном полиэдре (додекаэдре) $[\text{M}^{\text{III}}\text{O}_6\text{F}_2]$, причем атомы F занимают *цис*-положение. Полиэдры $\text{M}^{\text{III}}\text{O}_6\text{F}_2$, соединяясь между собой через общее ребро из двух атомов кислорода, формируют бесконечные цепи. Каждый второй полиэдр одной цепи имеет общее ребро из двух атомов фтора с полиэдром из соседней цепи, в результате чего цепи объединяются в слои. Такие параллельные слои связываются между собой PO_4 -тетраэдрами, образуя каркас (рис. 14). Между слоями имеются каналы, в которых располагаются катионы натрия. Для натрия наиболее предпочтителен координационный полиэдр NaO_8F_2 . Основной структурный мотив в соединениях $\text{NaM}^{\text{III}}\text{FPO}_4$ при переходе

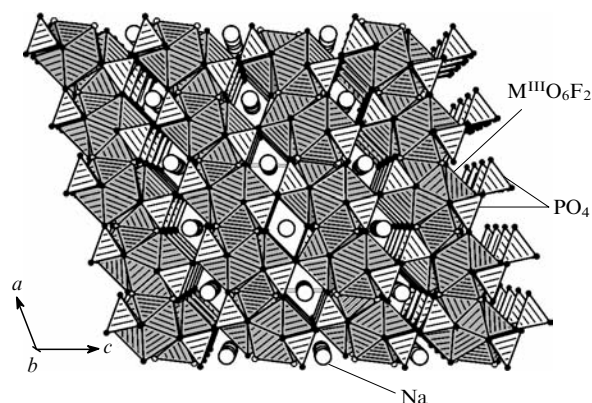


Рис. 14. Фрагмент структуры $\text{NaM}^{\text{III}}\text{FPO}_4$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Y, Gd-Er}$).

от Gd к Er остается неизменным, а наблюдается лишь незначительное вращение тетраэдров PO_4 .

На основании анализа особенностей кристаллической структуры известных соединений этого типа и склонности РЗЭ второй половины ряда (Gd–Er) к высоким к.ч. (> 7) вряд ли можно ожидать образования аналогичных натрийсодержащих фторидофосфатов в случае небольших по размеру трехвалентных катионов РЗЭ (Yb, Lu), а также In и Sc, для которых наиболее характерно к.ч. 6. Исключением является минерал лакруасит, NaAlFPO_4 (см.⁸⁴). Имеются сведения об образовании фторидофосфатов натрия-РЗЭ состава $\text{Na}_2\text{M}_2^{\text{III}}\text{F}_3(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Tm, Yb, Lu}$),⁹ но строение этих соединений пока не установлено.

Соединения $\text{NaM}^{\text{III}}\text{FPO}_4$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Gd-Er}$) плавятся incongruently. По данным ДТА их температура плавления понижается в ряду Gd–Er от 903 до 837°C. При ступенчатом отжиге на воздухе в интервале температур 500–850°C процесс разложения начинается уже при 600°C и протекает через образование на промежуточной стадии $\text{M}^{\text{III}}\text{OF}$, Na_3PO_4 и $\text{M}^{\text{III}}\text{PO}_4$. Конечный продукт представляет собой смесь двойного фосфата $\text{Na}_3\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$ и оксида $\text{M}_2^{\text{III}}\text{O}_3$.

Калийсодержащие фторидофосфаты $\text{KM}^{\text{III}}\text{FPO}_4$ известны для $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al, Cr, Fe, In}$. В кристаллической структуре KAlFPO_4 (см.^{101,112}) атомы алюминия располагаются в октаэдрах $[\text{AlO}_4\text{F}_2]$ двух типов, различающихся положением атомов F (*транс*- и *цис*-положения). В структуре KInFPO_4 , в отличие от KAlFPO_4 , присутствуют октаэдры только одного типа — с *цис*-расположением атомов F. Октаэдры $\text{M}^{\text{III}}\text{O}_4\text{F}_2$ в обоих соединениях $\text{KM}^{\text{III}}\text{FPO}_4$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Al, In}$) связываются между собой через фторидные мостики в параллельные спиральные цепочки, которые и формируют каркас данных соединений.

Фторидофосфаты $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{FPO}_4$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Fe, Cr, Ga}$),^{113–116} в состав которых входят большие по размеру одновалентные катионы K^+ и NH_4^+ , изоструктурны оксофосфату титана KTiOPO_4 (КТР).¹¹⁶ В структурах $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{FPO}_4$ с $\text{M}^{\text{I}} = \text{K}^+$ и NH_4^+ тетраэдры PO_4 и октаэдры $\text{M}^{\text{III}}\text{O}_4\text{F}_2$ искажены в меньшей степени, чем октаэдры TiO_6 в KTiOPO_4 . Октаэдры $\text{M}^{\text{III}}\text{O}_4\text{F}_2$ объединяются в цепочки, расположенные в двух взаимно перпендикулярных направлениях (рис. 15). Эти цепочки связываются с помощью тетраэдров PO_4 , формируя каркас структуры. Цепочки отличаются друг от друга тем, что в одной из них связывающие тетраэдры PO_4 ориентированы одинаково, а в другой их ориентация меняется на противоположную. В пустотах каркаса располагаются катионы калия или аммония.

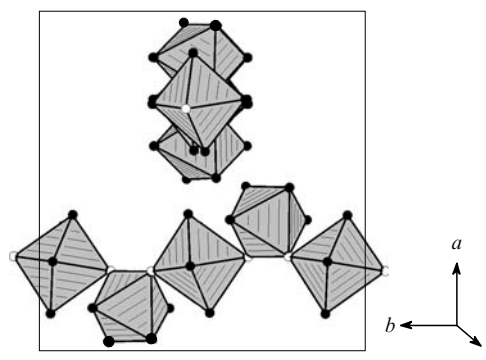


Рис. 15. Цепочки из октаэдров $\text{M}^{\text{III}}\text{O}_4\text{F}_2$ в структуре $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{FPO}_4$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{K, NH}_4$, $\text{M}^{\text{III}} = \text{Cr, Fe, Ga}$).

Два сорта атомов калия в структурах $\text{KM}^{\text{III}}\text{FPO}_4$ имеют сложное фтор-кислородное окружение: координационные числа атомов K(1) и K(2) равны 8 и 9 соответственно. В структуре KTiOPO_4 имеется один сорт атомов K с к.ч. 9. Координационные полиэдры атомов калия имеют одно общее ребро (F–O). Полости, занятые атомами калия, соединяются попарно и образуют в структуре два типа винтовых каналов, перпендикулярных друг другу. Кристаллографические характеристики соединений семейства $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{FPO}_4$ представлены в табл. 8.

В последнее время структурным особенностям и физическим свойствам соединений семейства КТР уделяется большое внимание. Это связано с поиском новых перспективных нелинейно-оптических материалов. На основании результатов диэлектрических измерений и исследований электропроводности высказано предположение об изменении структуры у соединений типа КТР при 0°C, связанном с разупорядочением калиевой подрешетки. Подобное явление зафиксировано у фторидофосфатов $\text{KM}^{\text{III}}\text{FPO}_4$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Al, Fe}$). В структуре KFeFPO_4 , подобно KTiOPO_4 , наблюдается разупорядочение атомов калиевой подрешетки. В результате к двум имеющимся статистически заполненным позициям атомов калия добавляются еще две дополнительные позиции. Заселенности этих четырех позиций равны 0.9, 0.92, 0.1 и 0.08. При температуре около –100°C наблюдается частичное упорядочение атомов K с сохранением двух основных и одной дополнительной позиции с заселенностями 1.0, 0.94 и 0.06 соответственно, а при дальнейшем понижении температуры до –173°C разупорядочения в K-подрешетке исчезают.^{113,114} Более подробное изучение этого явления, возможно, позволит обнаружить корреляции между ионной проводимостью и нелинейно-оптическими свойствами этих соединений.

Соединения $\text{KM}^{\text{III}}\text{FPO}_4$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Cr, Fe}$) обладают повышенной термической устойчивостью. Более устойчиво соединение хрома, которое плавится конгруэнтно при температуре выше 1600°C. Для фторидофосфата KFeFPO_4 был обнаружен фазовый переход при $T = 850^\circ\text{C}$, а при $T > 1150^\circ\text{C}$ наблюдалось его разложение с потерей кислорода и образованием сложных фосфатов железа(II): KFePO_4 и $\text{K}_2\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{F}_2$ (в виде расплавов черного цвета).

Для таких трехвалентных элементов, как Al, Fe, Ga и In, в сочетании с литием и крупными одновалентными катионами (K^+ , Rb^+ и NH_4^+) характерно образование сложных фторидогидрофосфатов состава $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{OH})_5\text{F}_{1-\delta}\text{PO}_4$ (см. табл. 8). В качестве примера можно привести искусственный таворит $\text{LiFe}[(\text{OH}),\text{F}]\text{PO}_4$ (см.⁸³) и природный минерал амблигонит $\text{LiAl}[(\text{OH}),\text{F}]\text{PO}_4$ (см.^{81,82}). Эти соединения имеют каркасную структуру. Основными структурными элементами таворита и амблигонита являются тетраэдры PO_4 и

¶ Данные авторов.

Таблица 8. Кристаллографические характеристики соединений $M^I M^{III} FPO_4$ и $M^I M^{III} F_{1-\delta}(OH)_\delta PO_4$.

Соединение (название минерала)	Сингония	Пр. гр.	Z	Параметры элементарной ячейки				Ссыл- ки
				a, Å	b, Å	c, Å	β (или α, β, γ), град	
LiAlFPO ₄ (амблигонит)	Триклинная	$P\bar{1}$	2	5.060	5.160	7.080	$\alpha = 109.9, \beta = 107.5, \gamma = 97.9$	82
LiFe[(OH),F]PO ₄	»	$C\bar{1}$	4	6.644	7.744	6.910	$\alpha = 90.3, \beta = 117.3, \gamma = 91.0$	81
(таворит)	»	$P\bar{1}$	2	5.138	5.307	7.422	$\alpha = 67.5, \beta = 67.7, \gamma = 82.0$	83
NaAlFPO ₄ (лакрузит)	Моноклинная	$C2/c$	4	6.414	8.207	6.885	115.47	84
NaYFPO ₄	»	$C2/m$	4	8.944	6.930	6.469	106.11	110
NaM ^{III} FPO ₄ (M ^{III} = Tb–Er)	»	$C2/m$	4	9.000 (Tb)– 8.943 (Er)	6.985 (Tb)– 6.923 (Er)	6.506 (Tb)– 6.468 (Er)	105.98 (Tb)– 106.21 (Er)	111
KAlFPO ₄	Ромбическая	$Pn2_1a$	8	12.522	10.149	6.226	—	101
»	»	$Pnna$	8	12.612	10.172	6.205	—	112
KCrFPO ₄	»	$Pc2_1n$	8	6.346	10.555	12.776	—	115
KFeFPO ₄	»	$P2_1nb$	8	10.656	12.885	6.370	—	113
»	»	$Pna2_1$	8	12.847	6.353	10.642	—	114
KInFPO ₄	Тетрагональная	$P4_32_12$	8	9.351	—	11.101	—	См. ^a
KInF _{0.7} (OH) _{0.3} PO ₄	»	$P4_32_12$	8	9.345	—	11.096	—	См. ^a
RbInF _{0.7} (OH) _{0.3} PO ₄	»	$P4_32_12$	8	9.437	—	11.048	—	См. ^a
NH ₄ InF _{0.7} (OH) _{0.3} PO ₄	»	$P4_32_12$	8	9.447	—	11.103	—	См. ^a
(NH ₄) _{0.88} (H ₃ O) _{0.12} · ·AlF _{0.67} (OH) _{0.33} PO ₄	Ромбическая	$P2_12_12_1$	8	9.416	9.563	9.933	—	103
KGaF _{0.7} (OH) _{0.3} PO ₄	»	$Pna2_1$	8	12.717	6.302	10.431	—	86
(NH ₄) _{0.93} (H ₃ O) _{0.07} · ·GaF _{0.5} (OH) _{0.5} PO ₄	»	$P2_12_12_1$	8	9.593	9.742	9.981	—	104
(NH ₄)FeFPO ₄	»	$Pna2_1$	8	12.993	6.468	10.640	—	105
(NH ₄)GaFPO ₄	»	$Pna2_1$	8	12.921	6.440	10.415	—	106

^a Данные авторов.

октаэды $M^{III}O_6$, которые через общие вершины (OH, F) объединяются в цепочки, тянущиеся вдоль направления [101]. Эти цепочки с помощью тетраэдров PO_4 объединяются в единый трехмерный каркас (рис. 16,а). Каркас пронизан сериями достаточно больших по размеру каналов, в которых располагаются атомы лития.

Особого внимания в структурах таворита и амблигонита заслуживает окружение атома лития (рис. 16,б). Так, в структуре природного амблигонита имеются две позиции катиона лития с заселенностью 1/2, отстоящие одна от другой на расстоянии 0.5 Å. Координационными полиэдрами таких наполовину заполненных позиций являются пятивершинники, имеющие общую грань и образующие вместе искаженный октаэдр.

В структуре монтебразита (ОН-содержащего аналога амблигонита) атомы лития [†] имеют в ближайшем окружении пять атомов кислорода. Это объясняется тем, что в монтебразите атом кислорода октаэдра AlO_6 одной цепочки вовлечен в образование водородной связи с гидроксильной группой соседней цепочки. В структуре синтетического таворита $LiFe[(OH),F]PO_4$ координационный полиэдр лития представляет собой вытянутую вдоль одной из своих осей сильно искаженную квадратную пирамиду LiO_4F , в основании которой лежат атомы О и F, находящиеся практически на одинаковых расстояниях от атома Li (1.92–2.13 Å). Атом кислорода, образующий пятую вершину, находится на расстоянии 2.44 Å от лития.

Состав известных фторидогидроксофосфатов индия отвечает формуле $M^I InF_{0.7}(OH)_{0.3}PO_4$ ($M^I = K, Rb, NH_4$) (см. табл. 8). Видимо, при соотношении $F^- : OH^-$, равном 0.7 : 0.3, формируются наиболее устойчивые структуры. Это подтверждается существованием аналогичных фторидогидроксофосфатов алюминия, $(NH_4)_{0.88}(H_3O)_{0.12}AlF_{0.67}(OH)_{0.33}PO_4$,¹⁰³ и галлия $KGaF_{0.7}(OH)_{0.3}PO_4$.⁸⁶ Соединения $M^I InF_{0.7}(OH)_{0.3}PO_4$

($M^I = K, Rb, NH_4$) изоструктурны $KInFPO_4$ и $RbIn(OH)PO_4$,¹¹⁷ а соединение $KGaF_{0.7}(OH)_{0.3}PO_4$ относится к структурному типу $KTiOPO_4$.

Особенность структуры $M^I InF_{0.7}(OH)_{0.3}PO_4$ состоит в том, что фторид- и гидроксид-ионы статистически занимают

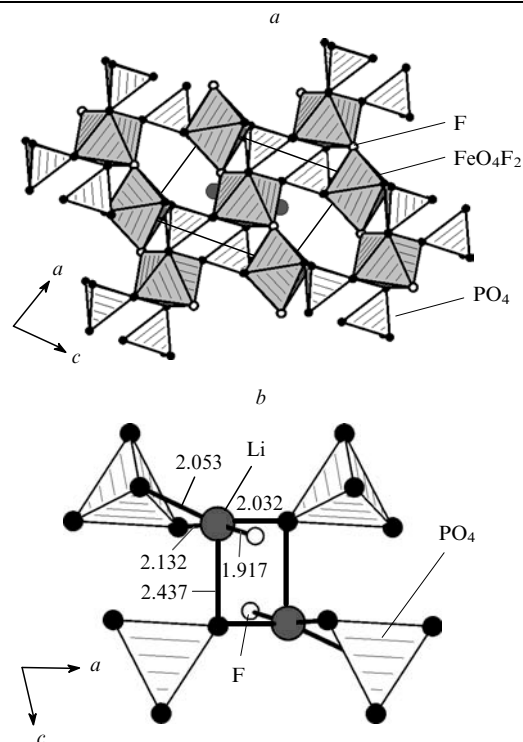


Рис. 16. Проекция структуры $LiFe[(OH),F]PO_4$ на плоскость ac (а) и полиэдры $[LiO_4(O,F)]$ (б).

[†] Атомы лития статистически занимают две позиции, отстоящие друг от друга на расстоянии 0.24 Å.

одну позицию. Подобная замена вполне оправдана и связана с близкими размерами этих анионов ($r(\text{F}^-) = 1.15 \text{ \AA}$, $r(\text{OH}^-) = 1.18 \text{ \AA}$). Превращение сходных по строению фторсодержащих фаз калия-индия $\text{KInF}_{1-\delta}(\text{OH})_{\delta}\text{PO}_4$ ($\delta = 0$ и 0.3) в гидроксофосфат $\text{KIn}(\text{OH})\text{PO}_4$ сопровождается понижением симметрии элементарной ячейки от тетрагональной до ромбической. Таким образом, даже частичное замещение OH^- групп на фторид-ионы в структуре $\text{KIn}(\text{OH})\text{PO}_4$ ведет к стабилизации более симметричной структуры, что подтверждается рентгеновским, электронографическим и спектроскопическими (ИК и КР) исследованиями этих соединений. Процесс разложения $\text{KInF}_{0.7}(\text{OH})_{0.3}\text{PO}_4$ на воздухе имеет сложный характер: на промежуточных стадиях происходит образование фторида InF_3 и оксофторида индия InOF , которые затем превращаются в $\text{K}_3\text{In}(\text{PO}_4)_2$, InPO_4 и кубический In_2O_3 .

В соединении $(\text{NH}_4)_{0.93}(\text{H}_3\text{O})_{0.07}\text{GaF}_{0.5}(\text{OH})_{0.5}\text{PO}_4$ основными структурными блоками являются тригональная бипирамида $\text{GaO}_4(\text{OH})$ и октаэдр $\text{GaO}_4[\text{F},(\text{OH})]_2$, соединенные между собой двумя PO_4 -тетраэдрами.¹⁰⁶ Эти блоки, связываясь между собой, формируют слои. В каналах, образующихся вдоль направления $[001]$, размещаются катионы NH_4^+ . Замещение половины фторид-ионов в соединении $(\text{NH}_4)\text{GaFPO}_4$ на гидроксид-ионы приводит к полной перестройке структуры фторидофосфата. В структуре соединения $(\text{NH}_4)_{0.93}(\text{H}_3\text{O})_{0.07}\text{GaF}_{0.5}(\text{OH})_{0.5}\text{PO}_4$ (см.¹⁰⁴) мостиковая позиция, связывающая катионы галлия, полностью заселена гидроксильными группами. Аммонийсодержащие соединения легко разлагаются до соответствующих ортофосфатов $\text{M}^{\text{III}}\text{PO}_4$.

Для большинства представителей семейства фторидофосфатов состава $\text{Na}_3\text{M}_2^{\text{III}}\text{F}_3(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}$) выявлен полиморфизм и установлено существование нескольких (до трех) полиморфных модификаций (α , β , γ).⁸⁷ Связь между элементарными ячейками α -, β - и γ -модификаций показана на рис. 17. Высокотемпературные α -модификации фторидофосфатов Al , V , Cr и Fe изоструктурны, в то время как структуры β -модификаций, устойчивых при низких температурах, различаются (β' и β'') (табл. 9). У соединений β' -модификации объем ячейки в 4 раза больше, чем у тех же соединений α -формы. Полиморфная β' -модификация характерна для фторидофосфатов Al , $\text{Cr}(\text{III})$ и Ga . У β'' -модификации фторидофосфатов ванадия(III) и железа(III) объем элементарной ячейки вдвое больше, чем у α -формы. γ -Модификация была обнаружена только у соединения железа.

Основное различие между β - и α -формами связано с расположением атомов натрия. В высокосимметричной тетрагональной элементарной ячейке β' -модификации (пр. гр. $I4/mmm$) атомы щелочного металла незначительно смещены относительно натриевых позиций в элементарной ячейке α -модификации, тогда как в тетрагональных структурах β' - и β'' -модификаций (пр. гр. $I4_2/mbc$, $I4_2/mnm$) наблюдается их существенное смещение (на 0.3 – 0.5 \AA). Объем ромбической элементарной ячейки γ -модификации

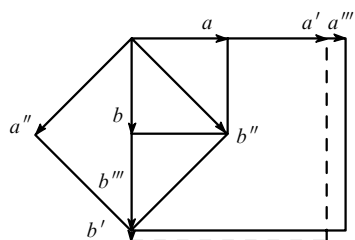


Рис. 17. Связь между параметрами элементарных ячеек α -, β - и γ -модификаций $\text{M}_3\text{M}_2^{\text{III}}\text{F}_3(\text{PO}_4)_2$.⁸⁷ Параметры a , b относятся к α -модификации, a' , b' — к β' -модификации, a'' , b'' — к β'' -модификации, a''' , b''' — к γ -модификации.

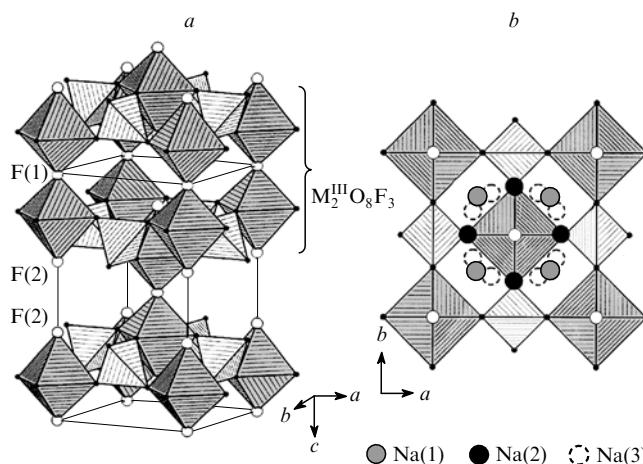


Рис. 18. Структура $\text{Na}_3\text{Al}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)_2$. a — общий вид, b — проекция однослойного фрагмента на плоскость ab .

($T = -190^\circ\text{C}$) соединения $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)_2$ (пр. гр. $Pbam$) в 2 раза превосходит объем ячейки β'' -формы. Основные различия между γ - и β'' -модификациями $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)_2$ заключаются в позициях, занимаемых катионами натрия, а также в искажении полиэдров в структуре. Переход $\gamma \rightarrow \beta''$ сопровождается деформацией полиэдра $[\text{Fe}_2\text{F}_3\text{O}_8]^{3-}$ и смещением катиона Na^+ на 0.7 \AA .

Структурными блоками в тетрагональной α -модификации соединений $\text{Na}_3\text{M}_2^{\text{III}}\text{F}_3(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}$) являются октаэдры $\text{M}^{\text{III}}\text{O}_4\text{F}_2$, связанные попарно через фторидные мостики, и изолированные тетраэдры PO_4 (рис. 18, a). Такие вдвоенные октаэдры $\text{M}_2^{\text{III}}\text{O}_8\text{F}_3$ объединяются фосфатными тетраэдрами в смешанный каркас. Атомы натрия располагаются в каналах. Особенностью структур этих соединений является статистическое расположение атомов щелочного металла в элементарной ячейке. Вследствие трехкратного разупорядочения ионы натрия имеют три схемы координации, при этом они располагаются приблизительно на окружности радиусом 1.9 – 2.2 \AA (рис. 18, b).

Соединение β' - $\text{Na}_3\text{Al}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)_2$ при комнатной температуре имеет тетрагональную элементарную ячейку (пр. гр. $P4_2/mbc$), но с наличием сверхструктуры.

При частичном замещении фторид-ионов в соединении $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)_2$ на гидроксильные группы образуется $\text{Na}_3\text{Fe}_2[(\text{OH})_2\text{F}](\text{PO}_4)_2$,⁸⁵ изоструктурный β' - $\text{Na}_3\text{V}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)_2$ (см. табл. 9). В структуре $\text{Na}_3\text{Fe}_2[(\text{OH})_2\text{F}](\text{PO}_4)_2$ наблюдается деформация биоктаэдров $[\text{Fe}_2\text{O}_8\text{F}_3]$, приводящая к увеличению в 2 раза объема элементарной ячейки относительно ячейки $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)_2$.

Аммонийсодержащий фторидофосфат галлия $(\text{NH}_4)_2\text{Ga}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)$ ¹⁰⁶ (см. табл. 9) отнесен к типу «псевдо-КТР», родственному типу КТР (KTiOPO_4) (рис. 19, a). В отличие от соединений типа КТР, где все четыре атома кислорода тетраэдров PO_4 принимают участие в формировании октаэдров $\text{M}^{\text{III}}\text{O}_6$, в соединениях типа «псевдо-КТР» только три из четырех атомов кислорода тетраэдров PO_4 входят в октаэдрическое окружение галлия, формируя октаэдры GaO_4F_2 и GaO_3F_3 . Путем вращения соответствующих тетраэдров PO_4 и октаэдров GaO_3F_3 структура типа «псевдо-КТР» может быть преобразована в структуру типа КТР (см. рис. 19). В структуре соединений типа КТР каналы вдоль направления $[100]$ имеют правильные гексагональные сечения, тогда как гексагональный канал вдоль направления $[010]$ искажен (рис. 19, b). Соединение $(\text{NH}_4)_2\text{Ga}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)$ имеет более искаженную каркасную структуру по сравнению со структурой $(\text{NH}_4)\text{GaFPO}_4$.

Фторидофосфаты $\text{Na}_5\text{M}^{\text{III}}\text{F}_2(\text{PO}_4)_2$ с $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Ga}$ ^{91, 92} кристаллизуются в тригональной сингонии

Таблица 9. Условия синтеза и кристаллографические характеристики соединений $\text{Na}_3\text{M}_2^{\text{III}}\text{F}_3(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Al, V, Cr, Fe}$), $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{F}(\text{PO}_4)_2$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Ga}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)$.

Соединение	Метод синтеза	Условия синтеза		$T_{\text{пл}} (T_{\text{пер}}),$ °C	Сингония	Пр. гр.	Z	Параметры элементарной ячейки			Ссылки
		$T, ^\circ\text{C}$	$p, \text{бар}$					$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	
β' - $\text{Na}_3\text{Al}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)_2$	Гидротермальный	650	2000	43 ($\beta \rightarrow \alpha$)	Тетрагональная	$P4_2/mbc$	4	12.406	—	10.411	87
α - $\text{Na}_3\text{Al}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)_2$	»	300	80	—	»	$I4/mmm$	2	6.211	—	10.407	88
	Твердофазный (в расплаве NaCl)	700	—	726 (пл.)	»	$I4/mmm$	2	6.206	—	10.418	87
β'' - $\text{Na}_3\text{V}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)_2$	Гидротермальный	650	2000	—	»	$P4_2/mmm$	4	9.047	—	10.705	87
β' - $\text{Na}_3\text{Cr}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)_2$	Твердофазный (в атмосфере Ar)	700	—	55 ($\beta \rightarrow \alpha$)	»	$I4/mmm$	4	12.666	—	10.608	87
α - $\text{Na}_3\text{Cr}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)_2$	Твердофазный (в расплаве)	950	—	1045 (пл.)	»	$I4/mmm$	2	6.341	—	10.613	89
γ - $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)_2$	—	—	—	27 ($\gamma \rightarrow \beta$)	Ромбическая	$Rbam$	8	12.756 ^a	12.803 ^a	10.602 ^a	87
β'' - $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)_2$	Твердофазный (в расплаве NaCl)	700	—	—	Тетрагональная	$I4/mmm$	4	9.037	—	10.668	87
α - $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)_2$	Гидротермальный	300	80	746 (пл.)	»	$I4/mmm$	2	6.399	—	10.679	90
$\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{F}(\text{PO}_4)_2$	»	200	20	—	»	$P4_2/mmm$	4	9.050	—	10.679	85
$\text{Na}_3\text{Ga}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)_2$	»	180	18	701 (пл.)	»	$I4/mmm$	2	6.291	—	10.646	87
$(\text{NH}_4)_2\text{Ga}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)$	Гидротермальный (с гуанидином)	180	18	—	Ромбическая	$Rmd2_1$	4	12.497	7.702	9.846	106

^a Данные, полученные при $T = -190^\circ\text{C}$.

Таблица 10. Условия синтеза и кристаллографические характеристики соединений $\text{Na}_5\text{M}^{\text{III}}\text{F}_2(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Al, Ga, Cr, Fe}$) и $\text{Na}_{5-x}\text{Fe}(\text{O}_6\text{F}_{1-x})(\text{PO}_4)_2$.

Соединение	Метод синтеза	$T, ^\circ\text{C}$	Сингония	Пр. гр.	Z	Параметры элементарной ячейки			Ссылки
						$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	
$\text{Na}_5\text{AlF}_2(\text{PO}_4)_2$	Твердофазный (в расплаве)	730	Тригональная	$P\bar{3}$	3	10.468	—	6.599	91
	Из водного раствора	60	»	$P\bar{3}$	3	10.483	—	6.607	96
	Твердофазный	1000	»	$P\bar{3}$	3	—	—	—	96
$\text{Na}_5\text{GaF}_2(\text{PO}_4)_2$	Твердофазный (в расплаве)	730	»	$P\bar{3}$	3	10.560	—	6.660	91
$\text{Na}_5\text{CrF}_2(\text{PO}_4)_2$	То же	850–700	»	$P\bar{3}$	3	10.576	—	6.669	92
$\text{Na}_5\text{FeF}_2(\text{PO}_4)_2$	»	850–700	Ромбическая	$Pbca$	16	11.643	21.777	13.750	93
$\text{Na}_{4.6}\text{Fe}(\text{O}_6\text{F}_{0.4})(\text{PO}_4)_2$	»	750	»	$Ibam$	8	15.514	14.809	7.116	94
$\text{Na}_{4.5}\text{Fe}(\text{O}, \text{F})(\text{PO}_4)_2$ (см. ^a)	»	750	»	$Vmst$	4	15.520	7.410	7.119	95
$\text{Na}_{4.5}\text{Fe}(\text{O}, \text{F})(\text{PO}_4)_2$ (см. ^b)	»	750	»	$Vmst$	4	15.645	7.433	7.144	95

^a Модулированная фаза I, стабильная при $T = 0^\circ\text{C}$. ^b Модулированная фаза II, стабильная при $T = 350^\circ\text{C}$.

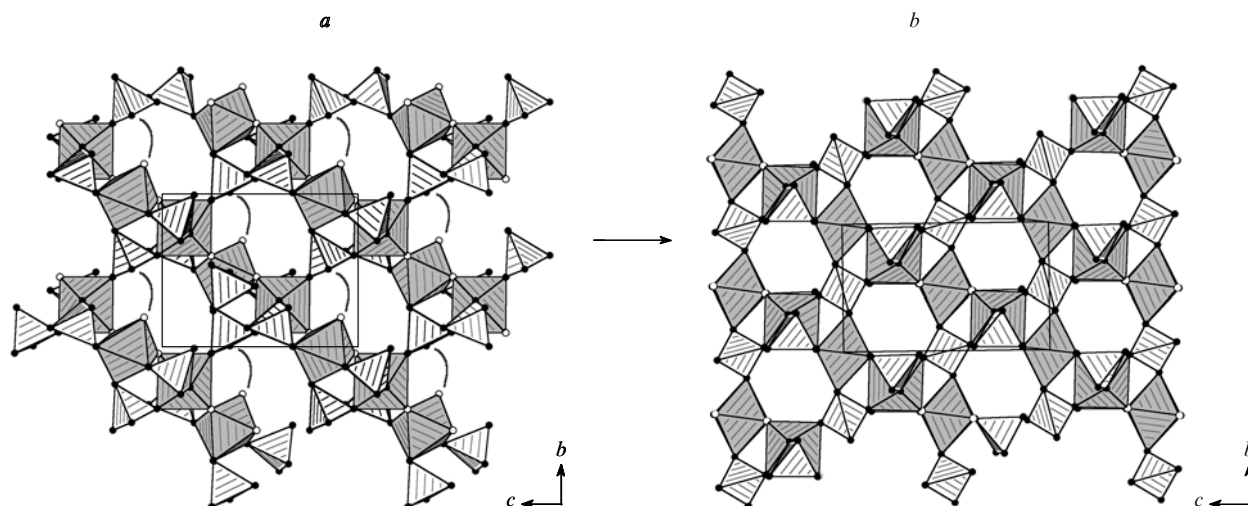


Рис. 19. Взаимосвязь структур $(\text{NH}_4)_2\text{Ga}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)$ типа «псевдо-КТП» (а) и $(\text{NH}_4)\text{GaF}(\text{PO}_4)$ типа КТП (б). Показаны слоевые фрагменты. Аммонийные группы не показаны.

(табл. 10), а аналогичное соединение железа отличается пониженной симметрией (ромбической). Структуры $\text{Na}_5\text{M}^{\text{III}}\text{F}_2(\text{PO}_4)_2$ можно отнести к слоистому типу. В них выделяются гофрированные слои в плоскости ab , построенные из октаэдров $\text{M}^{\text{III}}\text{O}_4\text{F}_2$ и тетраэдров PO_4 (рис. 20, а, б). В эти слои входит $1/3$ всех атомов натрия. Атомы натрия занимают от 6 (в случае алюминийсодержащего соединения) до 9 (в случае хром- и галлийсодержащих соединений) и 10 (в железосодержащем соединении) независимых кристаллографических позиций, большинство из которых имеет статистическую заселенность. Щелочной металл в структуре этих соединений располагается только в центре октаэдра, причем можно выделить как чисто кислородное, так и фтор-кислородное окружение (NaO_6 , NaO_5F , NaO_4F_2 , NaO_3F_3). Для железа кроме фторидофосфата состава $\text{Na}_5\text{FeF}_2(\text{PO}_4)_2$ известны также оксофторидофосфаты переменного состава $\text{Na}_{5-x}\text{Fe}(\text{O},\text{F})(\text{PO}_4)_2$ ($x = 0.4$ и 0.5), в структуре которых обнаружены модуляции в положениях атомов.^{93–95} Обратимый фазовый переход из одной модулированной фазы в другую ($\text{I} \rightarrow \text{II}$) наблюдается при $T = 257^\circ\text{C}$ и связан с незначительным смещением атомов и изменением направления вектора модуляции. Исследование полиморфизма у соединения $\text{Na}_{4.5}\text{Fe}(\text{O},\text{F})(\text{PO}_4)_2$ (см.⁹⁵) в зависимости от температуры ($T < 1000^\circ\text{C}$) и давления ($p = 1 \cdot 10^5 - 1.2 \cdot 10^{10}$ Па) выявило наличие одного (при $T \approx 260^\circ\text{C}$, $p = 101.3$ кПа) и двух (при $p_1 = 1.39(8)$ ГПа и $p_2 = 4.52(32)$ ГПа) полиморфных превращений соответственно. Эффект модуляции в структуре $\text{Na}_{4.6}\text{Fe}(\text{O}_{0.6}\text{F}_{0.4})(\text{PO}_4)_2$ не влияет на ионный транспорт ($\sigma_0 \approx 1.17 \cdot 10^4 - 1.88 \cdot 10^4$ См·см⁻¹, $E_a = 0.33$ эВ) и диэлектрические свойства.

Различная заселенность одних и тех же позиций атомами натрия в изотипных структурах фторидофосфатов $\text{Na}_3\text{M}_2^{\text{III}}\text{F}_3(\text{PO}_4)_2$ и $\text{Na}_5\text{M}^{\text{III}}\text{F}_2(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga}$) свидетельствует о возможной ионной проводимости. Измеренная удельная проводимость (σ) соединений $\text{Na}_5\text{M}^{\text{III}}\text{F}_2(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Ga}$) при $T = 0^\circ\text{C}$ приблизительно равна 10^{-7} См·см⁻¹; при повышении температуры до 327°C она увеличивается всего на 3 порядка (до $\sigma \approx 10^{-4}$ См·см⁻¹).⁹¹ Выше уже упоминалось, что в структуре соединений $\text{Na}_3\text{M}_2^{\text{III}}\text{F}_3(\text{PO}_4)_2$ лишь в ограниченной части каналов возможно движение ионов Na^+ . Для $\text{Na}_3\text{Al}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)_2$ характерна относительно высокая энергия активации проводимости, равная 0.80 эВ при температуре 500°C , которая указывает на невозможность широкого использования этого фторидофосфата в качестве ионного проводника. По своим показателям он уступает таким известным натриевым проводникам,

как соединения типа НАСИКОН ($E_a \approx 0.35$ эВ) или $\text{Na}-\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($E_a \approx 0.14$ эВ).

Из анализа размеров и геометрии полостей, занимаемых атомами натрия, было предложено несколько возможных

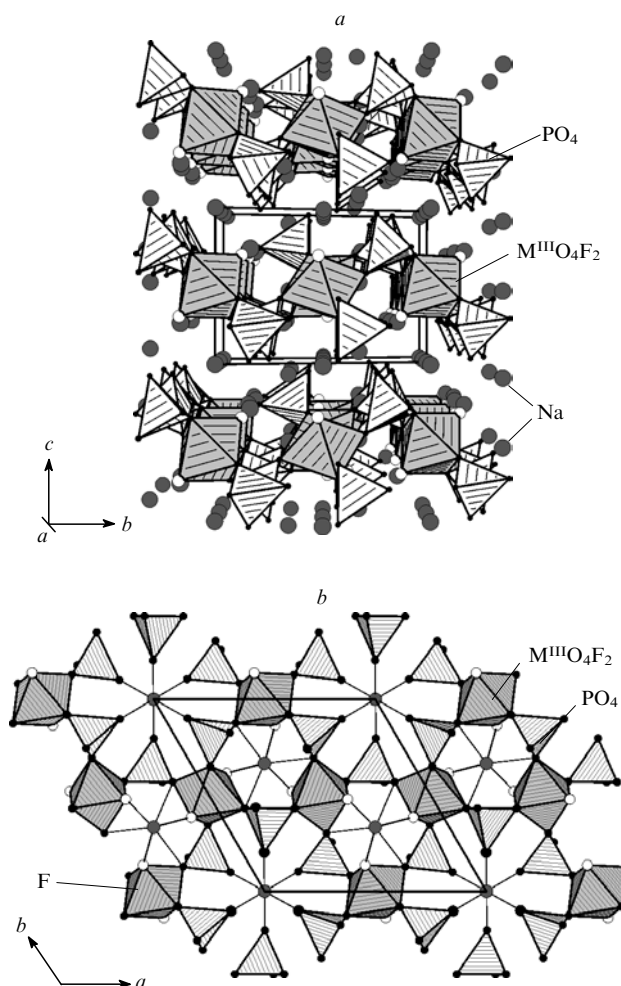


Рис. 20. Вид структуры $\text{Na}_5\text{M}^{\text{III}}\text{F}_2(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Ga}$) вдоль направления $[001]$ (а) и однослойного фрагмента в проекции ab (б).

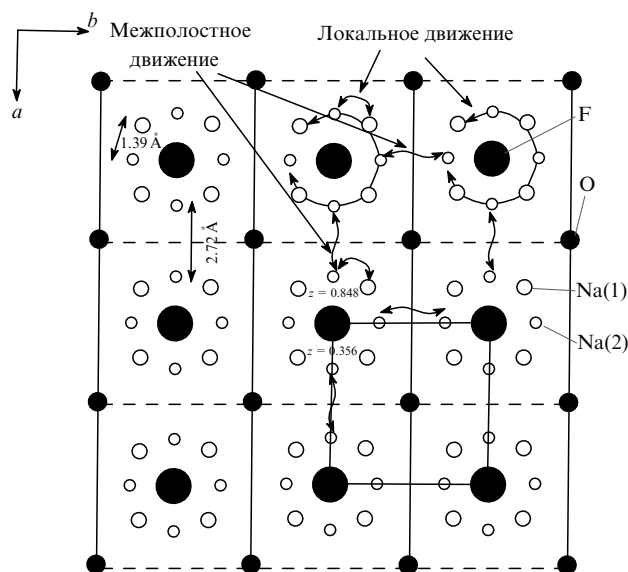


Рис. 21. Проекция структуры $\text{Na}_3\text{Al}_2\text{F}_9(\text{PO}_4)_2$ на плоскость ab . Показаны различные траектории движения ионов Na^+ .

траекторий движения щелочных катионов в структуре, схематично изображенных на рис. 21; из одной полости в другую на расстояние 2.72 Å и/или локальное движение по окружности внутри каждой из полостей.

Фторидофосфат $\text{K}_3\text{Al}_4\text{F}_9(\text{PO}_4)_2$ (см. ¹⁰⁸) кристаллизуется в другом структурном типе, особенностью которого является формирование цепей $[\text{Al}_4\text{F}_9\text{O}_8]_n$ (рис. 22,а). Структурный блок цепи образован четырьмя октаэдрами AlO_2F_4 с *цис*-расположенными атомами кислорода (рис. 22,б), сочлененными через общие вершины. В перпендикулярном направлении цепи соединяются тетраэдрами PO_4 , образуя трехмерный каркас, в каналах которого располагаются ионы калия (табл. 11). Изменение соотношения $\text{Al}:\text{F}:\text{P}$ от 1:1:1, отвечающего соединению KAlFPO_4 , до 2:4.5:1, отвечающего соединению $\text{K}_3\text{Al}_4\text{F}_9(\text{PO}_4)_2$, связано с более сложным сочленением октаэдров в цепи в последнем соединении.

Сведения о соединениях со структурой апатита, в состав которых вместо (или помимо) кальция входят катионы M^{II} ,

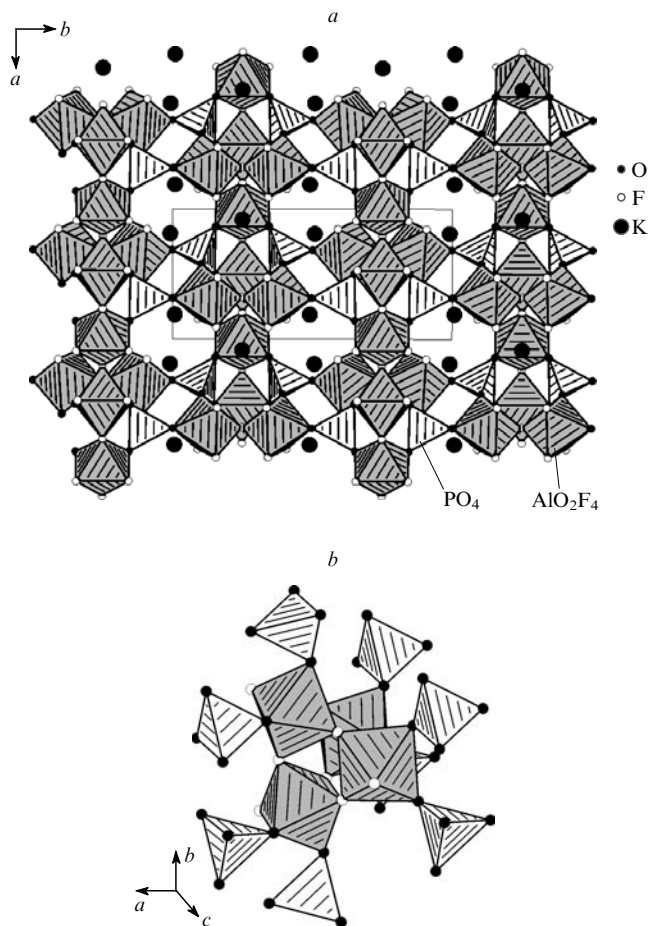


Рис. 22. Проекция структуры $\text{K}_3\text{Al}_4\text{F}_9(\text{PO}_4)_2$ на плоскость ab (а) и сочленение октаэдров AlO_2F_4 в цепочке (б).

M^{II} и M^{III} , в основном ограничиваются натриевыми производными отдельных РЗЭ (см. табл. 11). Родоначальник этого семейства — фторидофосфат кальция $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$ (фторапатит) — кристаллизуется в гексагональной сингонии (пр. гр. $P6_3/m$) (рис. 23,а).¹¹⁸ Элементарная ячейка $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$ содержит шесть тетраэдров PO_4 , располагающихся в плоскостях зеркального отражения ($z = 1/4$ и $3/4$). Катионы кальция занимают две различные кристаллографические позиции. Катионы $\text{Ca}(1)$ располагаются на осях 3 в

† Рисунок 21 взят из работы J.-M. Le Meins, O. Bohnke, G. Courbion. *Solid. State Ion.*, **111**, 67 (1998)

Таблица 11. Условия синтеза и кристаллографические характеристики фторидофосфатов со структурой апатита.

Соединение	Метод синтеза	T, °C	Сингония	Пр. гр.	Z	Параметры элементарной ячейки				Ссылки
						a, Å	b, Å	c, Å	β, град	
$\text{K}_3\text{Al}_4\text{F}_9(\text{PO}_4)_2$	Гидротермальный ^a	180	Моноклинная	$P2_1/m$	2	6.721	13.856	7.276	105.9	108
$(\text{NH}_4)_2\text{Al}_2\text{F}_7(\text{PO}_4)_2$	»	180	Ромбическая	$P2_12_12_1$	4	9.456	9.621	9.965	—	109
$\text{Li}_x\text{M}^{\text{III}}\text{Y}_{1-x}(\text{PO}_4)_{1-x}\text{F}_{4x}$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Gd} - \text{Lu}, \text{Y}$; $0 \leq x \leq 0.45$) (тип циркона)	Твердофазный ($\text{LiMF}_4 - \text{YPO}_4$)	800	Тетрагональная	$I4_1/amd$	2	6.958 – 6.900	—	6.188 – 6.055	—	100
$\text{Na}_2\text{Ba}_6\text{La}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$	Твердофазный	1000	Гексагональная	$P\bar{6}$	2	9.939	—	7.442	—	97
$\text{Na}_3\text{Ba}_4\text{Nd}_3\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$	»	1000	Тригональная	$P\bar{3}$	1	9.786	—	7.281	—	97
$\text{Na}_2\text{Ca}_6\text{Sm}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$	»	1200	Гексагональная	$P6_3/m$	1	9.390	—	6.895	—	98
$\text{Na}_2\text{Ca}_6\text{Eu}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$	»	1200	»	$P6_3/m$	1	9.385	—	6.893	—	99
$(\text{NH}_4)\text{Ce}^{\text{IV}}\text{F}_2(\text{PO}_4)$	Гидротермальный ^a	180	Моноклинная	$P2_1/m$	2	6.660	5.875	7.177	114.31	107

^a Давление — 18 бар.

Таблица 12. Характеристика структур различных типов сложных фторидофосфатов M^I - и M^{III} -катионов.

Тип соединения	Отношение $M^I : M^{III}$	Сингония	Пр. гр.	Строительные блоки	Тип структуры
$M_3^I M_4^{III} F_9 (PO_4)_2$ ($M^I = K, M^{III} = Al$)	3 : 4	Моноклинная	$P2_1/m$	$[M_4^{III} O_8 F_9]_\infty$ (цепочки) + $[PO_4]$	Каркасная
$M_{2+x}^I M_{6-2x}^{II} M_{2+x}^{III} F_2 (PO_4)_6$ ($x = 0, 1$) ($M^I = Na; M^{III} = Sm, Nd, Eu$)	(2 : 4) – (3 : 3)	Тригональная Гексагональная	$P\bar{3}$ $P6, P6_3/m$	$[M^{III} O_x F_y]$ (изолированные полиэдры) + $[PO_4]$	»
$M^I M^{III} F (PO_4)$ ($M^I = Na; M^{III} = Y, Gd - Er$)	1 : 1	Моноклинная	$C2/m$	$[M^{III} O_6 F_2]_{2\infty}$ (слои) + $[PO_4]$	»
$M^I M^{III} F (PO_4)$ ($M^I = Li, Na, K, NH_4, Rb; M^{III} = In, Ga, Sc, Al, Fe, Cr$)	1 : 1	Тригональная Тетрагональная Ромбическая	$P\bar{1}, C\bar{1}$ $P4_32_1$ $P2_12_12_1, P6_32_1, Pnna, Pna2_1$	$[M^{III} O_4 F_2]_\infty$ (цепочки) + $[PO_4]$	»
$M_3^I M_2^{III} F_3 (PO_4)_2$ ($M^I = Na; M^{III} = Ga, Al, Fe, Cr, V$)	3 : 2	Тетрагональная Ромбическая	$I4/mmm, P4_2/mnm, P4_2/mbc, I4/mmm, Pbam$	$[M_2^{III} O_8 F_3]$ (биоктаэдры) + $[PO_4]$	»
$M_5^I M^{III} F_2 (PO_4)_2$ ($M^I = Na; M^{III} = Ga, Al, Fe, Cr$)	5 : 1	Тригональная Ромбическая	$P3, P\bar{3}$ $Pbca, Ibam, Bmcm$	$[M^{III} O_4 F_2]$ (октаэдры) + $[PO_4]$	Слоистая

позициях $(1/3, 2/3, z)$ и образуют полиэдры CaO_9 , в которых шесть расстояний $Ca-O$ близки и сильно укорочены (2.43–2.47 Å) по сравнению с тремя другими (2.83 Å). Катионы $Ca(2)$ находятся в плоскостях m , занимая позиции $(x, y, 1/4)$, и образуют полиэдры $Ca(2)O_8F$, в которых шесть атомов O находятся на расстоянии 2.36–2.53 Å, атом F — на расстоя-

нии 2.26 Å, и два существенно удаленных атома O — на расстояниях 3.27 Å. Два иона F^- располагаются на оси b_3 .

При введении катионов-примесей в структуру апатита, в частности атомов РЗЭ, распределение последних по двум неэквивалентным кристаллографическим позициям атомов кальция в апатите различается (рис. 23, б).⁸ В структуре Nd-легированного фторапатита положения атомов неодима зависят от механизма замещения.⁹⁷ Если он вводится в виде трифторида NdF_3 , то замещение позиций $Ca(1)$ и $Ca(2)$ на Nd происходит в равной степени, но если в качестве источника РЗЭ использовать Nd_2O_3 , то атомы неодима предпочтительно заселяют позицию $Ca(2)$. В гексагональной структуре $Na_2Ba_6La_2F_2(PO_4)_6$ ионы La^{3+} и Na^+ статистически занимают обе позиции: как $Ca(1)$, так и $Ca(2)$. В тригональной структуре $Na_3Ba_4Nd_3F_2(PO_4)_6$ две трети всех ионов Nd^{3+} и Na^+ находятся в позиции $Ca(1)$ и наблюдается разупорядочение остальной их части в положении $Ca(2)$.

Фторидофосфаты состава $Na_2Ca_6M_2^{III}F_2(PO_4)_6$ ($M^{III} = Sm, Eu$),^{98, 99} как и нелегированный фторапатит, кристаллизуются в гексагональной сингонии. Ионы Eu^{3+} занимают позиции $Ca(1)$ приблизительно на 75%, а ионы щелочного металла локализуются только в позициях $Ca(2)$, тогда как для соединения самария наблюдается обратная картина: атомы натрия находятся только в позициях $Ca(1)$, а ионы РЗЭ — на 78.5% замещают позиции $Ca(2)$. В структурах типа фторапатита атомы РЗЭ имеют различные к.ч. (7 и 9).

Соединения РЗЭ, кристаллизующиеся в структурном типе апатита, можно использовать как катализаторы, ионообменные фазы и люминесцентные материалы. Имеются сведения о люминесцентных свойствах $Na_2Ca_6Tb_{1.75}Y_{0.25-x}Eu_xF_2(PO_4)_6$ (см.¹¹⁹). Введение европия приводит к ослаблению излучения катионов Tb^{3+} , что свидетельствует о переносе заряда от катионов Tb^{3+} к Eu^{3+} .

Таким образом, существует несколько типов фторидофосфатов одно- и трехвалентных катионов, различающихся по составу и строению (табл. 12). В пределах каждого из рассмотренных типов соединения или изоструктурны, или их структуры родственны. Варьирование типа и соотношения ионов в катионной подрешетке, а также анионного состава в сложных фосфатах одно- и трехвалентных катионов путем замены части тетраэдрических групп PO_4 на анион другой природы (F^-) приводит не только к появлению новых отли-

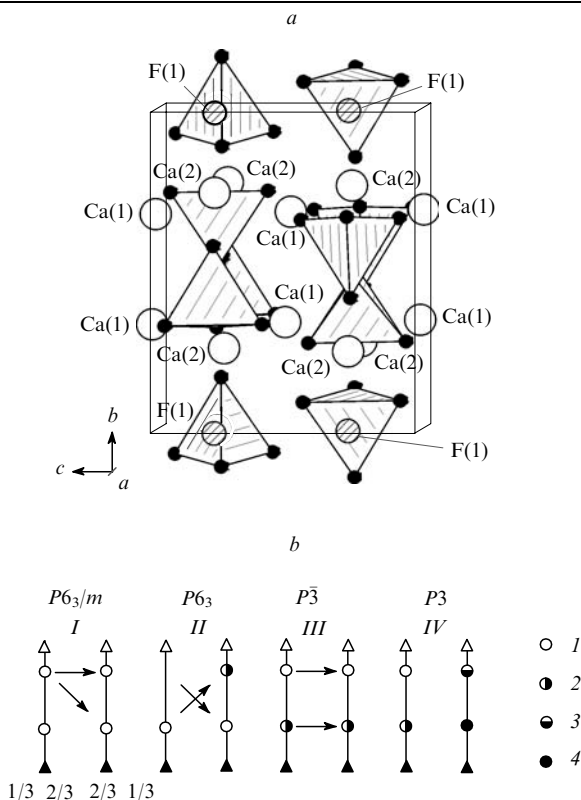


Рис. 23. Вид структуры $Ca_5F(PO_4)_3$ вдоль направления $[100]$ (а) и схематическое изображение расположения катионов (1–4) в позициях $Ca(1)$ в гексагональных и тригональных структурах I–IV типа апатита (б).

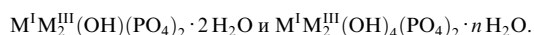
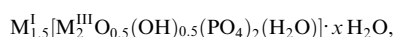
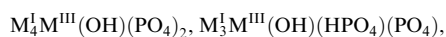
I — $Ca_5F(PO_4)_3$, II — $Sr_5F(PO_4)_3$, III — $NaSr_3CeF(PO_4)_3$, IV — $NaCa_3CeF(PO_4)_3$.

§ Рисунок 23, б взят из работы Р.К.Расцветаевой, А.П.Хомякова. Кристаллография, 41, 831 (1996).

чающихся по составу соединений с различным соотношением ионов $M^I:M^{III}:PO_4^{3-}$, но и к кардинальной перестройке структуры от слоистой (характерной только для фторидофосфатов с высоким содержанием щелочного катиона, $M^I:M^{III} = 5:1$) к каркасной с выделением в ней островных фрагментов ($[M_2^{III}O_8F_3]$ и $[M_4^{III}O_8F_9]$), цепей или слоев, построенных из полиэдров $M^{III}O_xF_y$.

V. Основные фосфаты одно- и трехвалентных катионов

Подобно фторидным аналогам, для гидроксофосфатов характерно образование сложных составов и сочетание трехвалентных катионов с одновалентными. Близость эффективных ионных радиусов анионов F^- и OH^- и образование сопоставимо прочных связей этих анионов с катионами M^{III} определяет существование группы соединений $M^IM^{III}(OH)PO_4$, сходной по составу с $M^IM^{III}FPO_4$. Однако для гидроксофосфатов известны и нетипичные для фторидофосфатов составы:



Некоторые соединения группы $M^IM^{III}(OH)PO_4$, как и ряд фаз состава $M^IM_2^{III}(OH)(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, представлены в виде минералов. Сложные основные фосфаты всех этих типов соединений известны для катионов M^{III} с малыми ионными радиусами (Al, Ga, In, V, Fe, Mn).

1. Синтез

Минерал таворит $LiFe(OH,F)PO_4$ является Fe-содержащим аналогом монтебразита $LiAl(OH)PO_4$,⁸¹ относящегося к группе амблигонита $LiAl(OH,F)PO_4$. Идеальный состав таворита и амблигонита отвечает формулам $LiFe(OH)PO_4$ (см.¹²⁰) и $LiAlFPO_4$ (см.⁸¹) соответственно. Являясь редким минералом литиевых пегматитов, таворит в природных условиях неустойчив. Для минералов группы лейкофосфита с общей формулой $M^IM_2^{III}(OH)(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, где $M^I = K, NH_4, M^{III} = Al, Fe$, характерны различные парагенетические ассоциации. Непосредственно лейкофосфит $KFe_2(OH)(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ^{121, 122} представляет собой продукт реакции гуано летучих мышей с оксидами железа в серпентиновых породах или образуется на поздних стадиях гидротермальной переработки трифилина в пегматитах. Тинслеит¹²³ (Al-аналог лейкофосфита) найден вместе с $KFe_2(OH)(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ в пегматите. Сфенсидит $(NH_4)Fe_2(OH)(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ^{124, 125} образуется в результате взаимодействия фосфатно-аммониевых растворов гуано пингвинов со слюдистыми и хлоритными минералами. Каривовит, $NaFe_3(OH)_4(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$,¹²⁶ Fe-содержащий конечный член ряда минералов группы вардита $Na(Al,Fe)_3(OH)_4(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, фрагментарно присутствует в пегматитах и может занимать полости в зонах окисления железистых осадков.

Большую часть из рассматриваемых соединений синтезировали в гидротермальных условиях (табл. 13).^{117, 122, 125, 127–135} Одновременное воздействие давления и температуры значительно повышает растворимость исследуемых соединений в активной водной среде и способствует получению сложных гидроксофосфатов M^{III} -металлов в виде высококристаллических порошков, а также хорошо сформированных кристал-

Таблица 13. Гидротермальный синтез сложных гидроксофосфатов M^{III} -катионов.

Состав	Соединение	Исходные реагенты (мольное соотношение), pH	Условия получения			Ссылки
			T, °C	p, бар	τ, ч	
$M^IM^{III}(OH)PO_4$	LiMn(OD)PO ₄	MnPO ₄ · D ₂ O, LiNO ₃ (Li : Mn = 2 : 1)	200	20	504	134
	KIn(OH)PO ₄	In ₂ O ₃ , K ₂ HPO ₄ (p)	900 ^a	3000	12	127
	RbIn(OH)PO ₄	In ₂ O ₃ , 2.5 M Rb ₂ HPO ₄ , 3 M RbH ₂ PO ₄ (Rb : P = 1.5)	550 ^b	2200	8	117
	NH ₄ In(OH)PO ₄	In ₂ O ₃ , NH ₄ H ₂ PO ₄ , NH ₄ OH(p) (NH ₄ : In : P = 8.1 : 1 : 2.41)	200	20	168	135
$M^IM_2^{III}(OH)(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	KFe ₂ (OH)(PO ₄) ₂ · 2H ₂ O (лейкофосфит)	FePO ₄ · nH ₂ O, 2.5 M K ₃ PO ₄ , pH 2	150	—	336	122
	(NH ₄)V ₂ (OH)(PO ₄) ₂ · 2H ₂ O	VCl ₄ , H ₃ PO ₄ , H ₂ O, 1,3-диаминопропан (1 : 7.4 : 1004 : 8.6)	200	—	87	128
	(NH ₄)Fe ₂ (OH)(PO ₄) ₂ · 2H ₂ O (сфенсидит)	FeO(OH), H ₃ PO ₄ , HF, H ₂ O, 1,3-диаминопропан (2 : 2 : 2 : 3 : 80)	200	—	24	125
	K _{1.5} [Al ₂ P ₂ O _{8.5} (OH) _{0.5} (H ₂ O)] · xH ₂ O	Al(OH) ₃ , KH ₂ PO ₄ (K : Al = 3 : 2; 3 : 4; 1 : 1; 3 : 2)	175–225	—	—	129
	Rb _{1.5} [Al ₂ P ₂ O _{8.5} (OH) _{0.5} (H ₂ O)] · xH ₂ O	Al(OH) ₃ , RbH ₂ PO ₄ (Rb : Al = 3 : 2; 3 : 1)	225	—	—	129
$M^IM^{III}(OH)(PO_4)_2$	Na ₄ Al(OH)(PO ₄) ₂	Al(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O, H ₃ PO ₃ , NaOH, 1,4-дiazобисцикло[2.2.2]октан, H ₂ O, pH 10	200	20	96	132
	Na ₄ Ga(OH)(PO ₄) ₂	Ga ₂ O ₃ , NH ₄ H ₂ PO ₄ , NaOH (Na : Ga : P = 3 : 1 : 2.4), pH 12	400 160	— 18	96 96	См. ^c См. ^c
$M_3^IM^{III}(OH)(HPO_4)(PO_4)$	Na ₃ Al(OH)(HPO ₄)(PO ₄)	Al(OH) ₃ , Na ₂ HPO ₄ · 2H ₂ O, NaH ₂ PO ₄ · 2H ₂ O (Na : P = 1.5)	600 ^d	—	20	133
	Na ₃ Ga(OH)(HPO ₄)(PO ₄)	Ga ₂ O ₃ , Na ₂ HPO ₄ · 2H ₂ O, NaH ₂ PO ₄ · 2H ₂ O (Na : P = 1.5)	600 ^d	—	20	133

^a Медленное охлаждение до 500 °C в течение 32 ч; ^b медленное охлаждение до 250 °C в течение 60 ч; ^c неопубликованные данные авторов;

^d медленное охлаждение до 500 °C в течение 66 ч.

лов, которые принципиально не могут быть выращены другими методами. В отличие от Al- и Fe-содержащих фаз типа $M^I M^{III}(OH)PO_4$, их индиевые аналоги не образуют собственных минералов. Получение монокристаллических образцов гидроксофосфатов $KIn(OH)PO_4$ (см.¹²⁷) и $RbIn(OH)PO_4$ (см.¹¹⁷) связано с применением жестких условий синтеза (соответственно 900 и 550°C) и последующего ступенчатого охлаждения. Следует отметить, что эти фазы устойчивы при pH 7–8. Поликристаллические образцы $MIn(OH)PO_4$ ($M = K, Rb$) не удалось получить в чистом виде. Они содержали непрореагировавший In_2O_3 даже при увеличении продолжительности синтеза до 2–3 недель. Натриевый аналог $NaIn(OH)PO_4$ в этих условиях не образуется.

Гидротермальный синтез гидроксофосфатов группы лейкофосфита отличается разнообразием выбора исходных реагентов. В ряде работ, направленных на получение металлоорганических пористых фосфатных соединений, сообщалось о синтезе гидроксофосфатов состава $M^I M_2^{III}(OH)(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$.^{125, 128} Для синтеза аммониевого лейкофосфита, помимо гидротермального метода с использованием водных растворов, применяют также низкотемпературный синтез из гидрогеля ($T = 150^\circ C$, $\tau = 45$ ч, pH конечного раствора 6.52).¹²⁴ Структурно близкие группе лейкофосфита соединения $M_{1.5}^{III}[M_2^{III}O_{0.5}(OH)_{0.5}(PO_4)_2(H_2O)] \cdot xH_2O$ ¹²⁹ ($M^I = K, Rb$) образуются из смесей $Al(OH)_3$ и $M^I H_2PO_4$ в интервале температур 175–225°C. При использовании NaH_2PO_4 и $(NH_4)H_2PO_4$ были получены соединения $NaAl(OH)PO_4$ и $(NH_4)Al_2(OH)(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$.^{130, 131} Этот тип гидроксофосфатов устойчив в слабокислой и нейтральной средах при pH 2.5–7.5.

Соединения $M_4^I M^{III}(OH)(PO_4)_2$ ($M^I = Na$; $M^{III} = Al, Ga$)¹³² образуются в щелочной среде (pH 10–12) в мягких гидротермальных условиях при избытке щелочного катиона ($Na : Al \geq 3$) в виде прозрачных удлиненных призматических кристаллов. Структурно родственные им соединения $M_3^I M^{III}(OH)(HPO_4)(PO_4)$ ($M^I = Na$; $M^{III} = Al, Ga$)¹³³ получали из слабощелочных сред при высоких температурах (600°C) с использованием ступенчатого режима охлаждения. Соединение $Na_3Al(OH)(HPO_4)(PO_4)$ кристаллизуется в виде бесцветных призм, а $Na_3Ga(OH)(HPO_4)(PO_4)$ — в виде тонких пластин.

2. Строение и свойства

Все гидроксофосфаты обладают хорошо прослеживаемой структурной аналогией, за исключением соединений, относящихся к группе $M^I M^{III}(OH)PO_4$; кристаллохимия последних радикально меняется в зависимости от природы катионов M^I и M^{III} .

Новые работы, касающиеся определения кристаллической структуры сложных гидроксофосфатов, направлены в основном на уточнение принадлежности того или иного соединения к уже известному структурному типу с характерным порядком чередования катионов и анионов и на

выявление кристаллохимических особенностей структуры синтезированных соединений.

Минералы состава $M^I M^{III}(OH)PO_4$ с $M^I = Li, Na$ и $M^{III} = Al, Fe$ изоморфны. Для них характерна относительно большая подвижность щелочных атомов в каналах структур. Отличительной особенностью строения этой группы сложных фосфатов являются цепочки из FeO_6 - или AlO_6 -октаэдров, связанных по вершинам OH-группами (табл. 14). Смешанные каркасы, в которых выделяются подобные цепочки, характерны и для кизерита ($MgSO_4 \cdot 2H_2O$), титанита ($CaTiOSiO_4$) и изоструктурных им минералов (пр. гр. C2/c).⁸¹

В марганцевом аналоге таворита $LiMn(OH)PO_4$ (см.¹³⁴) сильное искажение октаэдров $MnO_4(OH)_2$ обуславливает наличие существенной ферромагнитной составляющей, хотя в целом соединение относится к антиферромагнетикам. Основной вклад в направление вектора магнитного момента вносят удлиненные связи $Mn-O$ (O — атомы кислорода PO_4 -групп). Это приводит к тому, что векторы магнитных моментов октаэдров $MnO_4(OH)_2$, относящихся к одной цепочке, параллельны и сонаправлены и в то же время практически перпендикулярны связи $M-OH-M$. Подобное направление векторов магнитных моментов и является причиной появления ферромагнитных свойств у соединения $LiMn(OH)PO_4$.¹³⁴

При переходе от железо- и марганецсодержащих соединений ($r_{VI}(Fe^{3+}) = 0.645 \text{ \AA}$, $r_{VI}(Mn^{3+}) = 0.65 \text{ \AA}$) к соединениям индия ($r_{VI}(In^{3+}) = 0.79 \text{ \AA}$) наблюдается смена структурного типа, сопровождающаяся повышением симметрии от триклинной до ромбической и тетрагональной (см. табл. 14). Увеличение ионного радиуса щелочного металла при переходе от калия к рубидию также приводит к повышению симметрии от ромбической до тетрагональной. Сложные гидроксофосфаты индия, содержащие различные одновалентные катионы, имеют состав, в котором сохраняется соотношение $M^I : M^{III} : PO_4^{3-} = 1 : 1 : 1$. Основу структуры ромбического гидроксофосфата индия $KIn(OH)PO_4$ составляют спиральные цепи из октаэдров $InO_4(OH)_2$, соединенных вершинами, находящимися в *цис*-положениях.¹²⁷ Эти цепи простираются вдоль оси *c* (рис. 24,а). Полиэдры катионов калия (KO_7) представляют собой искаженные тригональные антипризмы. В структурах NH_4In - и $RbIn$ -гидроксофосфатов наличие винтовой оси 4_3 приводит к упорядочению полиэдров в спиральных цепочках, так что вдоль направления $[001]$ образуются практически квадратные каналы (рис. 24,б). Ионы NH_4^+ и Rb^+ размещаются в окружении девяти атомов кислорода.

В структурах соединений $M^I In(OH)PO_4$ ($M^I = Rb$ и NH_4) октаэдры индия практически не искажены: разница в длинах связей $In-O$ составляет 0.003 Å для $(NH_4)In(OH)PO_4$ (см.¹³⁵) и 0.059 Å для $RbIn(OH)PO_4$ (см.¹¹⁷). Кристаллографически независимые атомы индия, чередуясь вдоль спиральных цепочек, связываются между собой мостиковыми атомами кислорода гидроксильных групп, которые не образуют водородных связей с ближайшим окружением. Наличие в струк-

Таблица 14. Кристаллографические характеристики соединений $M^I M^{III}(OH)PO_4$.

Соединение (название минерала)	Сингония	Пр. гр.	<i>Z</i>	Параметры элементарной ячейки				Ссылки
				<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	α, β, γ , град	
$LiAl(OH)PO_4$ (монтебразит)	Триклинная	$C\bar{1}$	4	6.713	7.708	7.019	91.31, 117.93, 91.77	81
$LiFe(OH)PO_4$ (таворит)	»	$P\bar{1}$	2	5.340	7.283	5.110	109.29, 97.86, 106.32	120
$LiMn(OD)_{0.442}(OH)_{0.558}PO_4$	»	$C\bar{1}$	4	6.719	8.187	7.123	89.5, 117.7, 86.4	134
$KIn(OH)PO_4$	Ромбическая	$P2_12_12_1$	8	9.277	9.339	11.245	—	127
$RbIn(OH)PO_4$	Тетрагональная	$P4_32_12$	8	9.400	—	11.179	—	117
$(NH_4)In(OH)PO_4$	»	$P4_32_12$	8	9.423	—	11.177	—	135

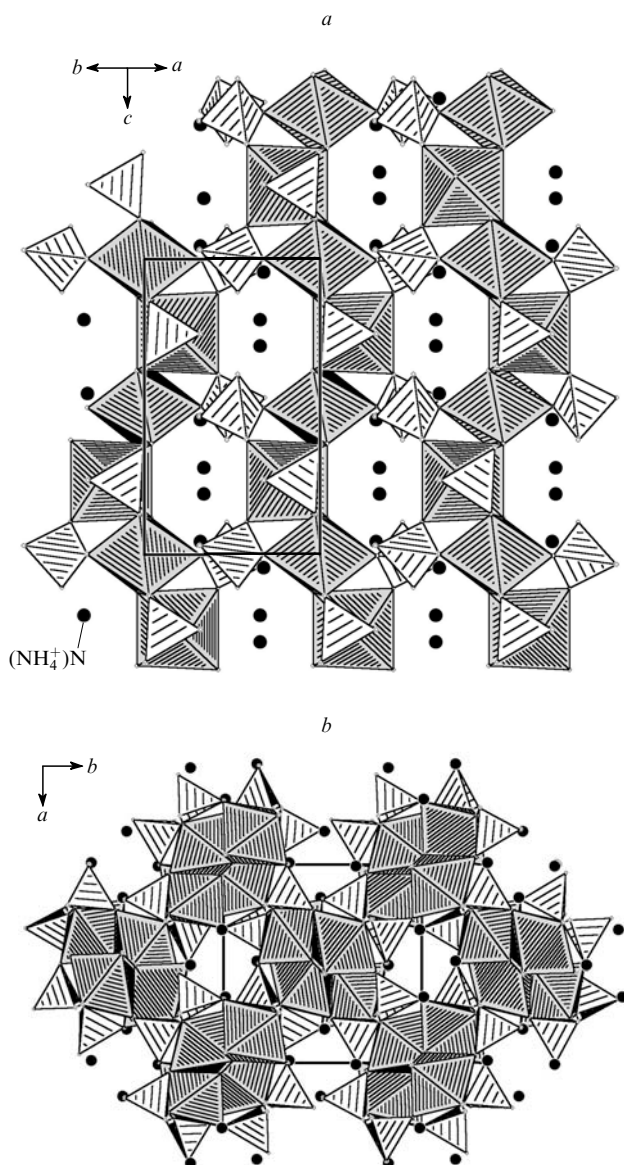


Рис. 24. Вид цепочек из $\text{InO}_4(\text{OH})_2$ -октаэдров в структуре $(\text{NH}_4)\text{In}(\text{OH})\text{PO}_4$ вдоль направления $[110]$ (a) и проекция структуры $(\text{NH}_4)\text{In}(\text{OH})\text{PO}_4$ на плоскость ab (b).

турах независимых OH-групп ($\nu \approx 3520 \text{ см}^{-1}$) подтверждено методом ИК-спектроскопии. Каждый PO_4 -тетраэдр двумя вершинами соединен с октаэдрами InO_6 из одной цепочки, а двумя другими вершинами — с октаэдрами из соседней цепочки. Соединенные тетраэдрами цепочки образуют каркас, имеющий крупные полости, в которых локализованы однозарядные катионы. Каркас структуры $\text{KIn}(\text{OH})\text{PO}_4$ сходен с таковым в $\gamma\text{-NaTiOPO}_4$.¹³⁶ Различие наблюдается в позициях щелочных катионов в туннелях этих структур.

Близость ионных радиусов индия и скандия ($r_{\text{VI}}(\text{Sc}^{3+}) = 0.745 \text{ \AA}$) и изменение структурного типа при переходе от $\text{KIn}(\text{OH})\text{PO}_4$ к $\text{RbIn}(\text{OH})\text{PO}_4$ допускает возможность существования пограничного гидроксиофосфата $\text{KSc}(\text{OH})\text{PO}_4$. По-видимому, натрийсодержащего аналога состава $\text{NaIn}(\text{OH})\text{PO}_4$, сходного по строению с $\text{KIn}(\text{OH})\text{PO}_4$, не существует. В данном случае значительное влияние оказывает стерический фактор: разница в размерах катионов калия и натрия значительно больше, чем между катионами калия и рубидия.

Таким образом, анализ структурных типов в морфотропном ряду $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{OH})\text{PO}_4$ позволяет выделить характерную особенность структуры этих соединений — объединение заполненных трехвалентными катионами октаэдров через OH-вершины в цепочки или ленты.

Основываясь на аналогии составов и структур, соединения $\text{M}^{\text{I}}\text{In}(\text{OH})\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{K}, \text{Rb}$ и NH_4) можно сравнить с фазами, родственными KTiOPO_4 . Известно, что в структуре KTiOPO_4 наблюдается значительное искажение октаэдров TiO_6 с чередованием коротких и длинных связей по цепочке $-\text{O}-\text{Ti}(1)-\text{O}-\text{Ti}(2)-\text{O}-$. Различие между длинной и короткой связями $\text{Ti}(1)-\text{O}$ и $\text{Ti}(2)-\text{O}$ составляет 0.275 и 0.363 \AA соответственно.¹¹⁶ Эта разница в длинах связей является одним из основных факторов, определяющих наличие нелинейно-оптических свойств у соединений $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{IV}}\text{OX}^{\text{V}}\text{O}_4$ типа КТР. Однако слабое искажение октаэдров $\text{M}^{\text{III}}\text{O}_6$ и $\text{M}^{\text{III}}\text{O}_x\text{F}_y$ в структурах сложных фосфатов индия, таких как $\text{M}^{\text{I}}\text{In}(\text{OH})\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4$), KInFPO_4 , $\text{M}^{\text{I}}\text{InF}_{1-\delta}(\text{OH})_{\delta}\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4$) и в $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_{1-\delta}(\text{OH})_{\delta}\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{K}, \text{NH}_4$; $\text{M}^{\text{III}} = \text{Ga}, \text{Fe}$), обуславливает отсутствие у них нелинейно-оптических свойств.

К группе гидроксиофосфатов состава $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{OH})_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ относятся два минерала: вардит $\text{NaAl}_3(\text{OH})_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ¹³⁷ и карилловит $\text{NaFe}_3(\text{OH})_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.¹²⁶ Эти соединения кристаллизуются в тетрагональной сингонии (пр. гр. $P4_12_12$, $Z = 4$). Параметры элементарных ячеек вардита ($a = 7.030$, $c = 19.040 \text{ \AA}$) и карилловита ($a = 7.313$, $c = 19.315 \text{ \AA}$) близки. В структурах этих минералов можно выделить слои, расположенные перпендикулярно направлению $[001]$, в которых присутствуют непрерывные цепочки из чередующихся *цис*-соединенных $\text{M}(1)\text{O}_6$ - и $\text{M}(2)\text{O}_6$ -октаэдров, направленные вдоль осей a и b (рис. 25). В октаэдре $\text{M}(1)\text{O}_6$ катион M^{3+} окружен тремя атомами кислорода PO_4 -тетраэдров, двумя атомами кислорода, принадлежащими OH-группам, и атомом кислорода молекулы воды; в октаэдре $\text{M}(2)\text{O}_6$ — двумя атомами кислорода PO_4 -групп и четырьмя атомами кислорода OH-групп. Октаэдр $\text{M}(1)\text{O}_6$ связан с двумя ближайшими $\text{M}(2)\text{O}_6$ -октаэдрами мостиковыми гидроксильными группами. В свою очередь, октаэдр $\text{M}(2)\text{O}_6$ связан четырьмя гидроксильными мостиками с четырьмя ближайшими сильно искаженными октаэдрами $\text{M}(1)\text{O}_6$. В слоях образуются пустоты, которые занимают

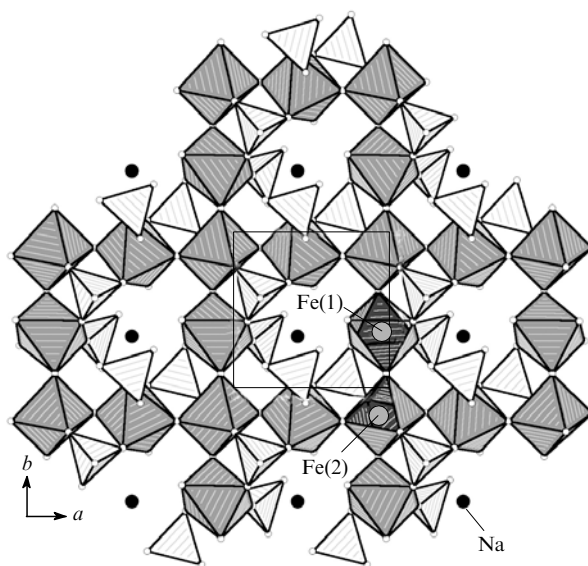


Рис. 25. Проекция структуры $\text{NaFe}_3(\text{OH})_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на плоскость ab .

Таблица 15. Кристаллографические характеристики минералов группы лейкофосфита с общей формулой $M^I M_2^{III}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и соединений $M_4 M^{III}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2$ и $M_3 M^{III}(\text{OH})(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)$.

Соединение (минерал)	Сингония	Пр. гр.	Z	Параметры элементарной ячейки				Ссылки
				a, Å	b, Å	c, Å	β, град	
$\text{KAl}_2(\text{OH})(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Ромбическая	$P2_12_12_1$	4	9.205	9.707	9.828	—	138
$\text{KAl}_2(\text{OH})(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (тинслейт)	Моноклинная	$P2_1/n$	4	9.602	9.532	9.543	103.16	123
$\text{K}_{1.5}\{\text{Al}_2\text{O}_{0.5}(\text{OH})_{0.5}(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})\} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	»	$P2_1/n$	4	9.495	9.5589	9.4384	101.74	129
$(\text{NH}_4)\text{Al}_2(\text{OH})(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	»	$P2_1/n$	4	9.553	9.577	9.614	103.6	130
»	»	$P2_1/n$	4	9.617	9.572	9.556	103.6	131
$\text{KFe}_2(\text{OH})(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (лейкофосфит)	»	$P2_1/n$	4	9.782	9.658	9.751	102.2	121
»	»	$P2_1/n$	4	9.756	9.664	9.769	102.4	122
$(\text{NH}_4)\text{Fe}_2(\text{OH})(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (сфенсит)	»	$P2_1/n$	4	9.819	9.737	9.874	102.8	124
»	»	$P2_1/n$	4	9.823	9.738	9.872	102.8	125
$(\text{NH}_4)\text{V}_2(\text{OH})(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	»	$P2_1/n$	4	9.803	9.688	9.858	102.91	128
$(\text{H}_3\text{O})\text{Ga}_2(\text{OH})(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	»	$P2_1/n$	4	9.68	9.64	9.77	102.7	139
$(\text{NH}_4)\text{Ga}_2(\text{OH})(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	»	$P2_1/n$	4	9.689	9.703	9.788	102.80	140
$\text{LiNa}_2\text{HAl}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2$	Ромбическая	$Pbcb$	4	6.948	14.089	14.065	—	141
$\text{Na}_4\text{Al}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2$	»	$Pbcm$	8	15.279	14.660	6.947	—	132
$\text{Na}_4\text{Ga}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2$	»	$Pbcm$	8	15.407	14.661	7.049	—	См. ^a
$\text{Na}_3\text{Al}(\text{OH})(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)$	Моноклинная	$C2/m$	4	15.277	7.054	7.041	96.73	133
$\text{Na}_3\text{Ga}(\text{OH})(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)$	»	$C2/m$	4	15.432	7.164	7.057	96.64	133

^a Неопубликованные данные авторов.

ионы натрия (к.ч. = 8). Тетраэдры PO_4 имеют три общие вершины с тремя октаэдрами в слое и одну с октаэдром из соседнего слоя, причем три вершины входят в $\text{M}(1)\text{O}_6$ -октаэдр и одна — в $\text{M}(2)\text{O}_6$ -октаэдр.

В смешанном каркасе из октаэдров и тетраэдров вдоль направлений [100] и [010] проходят два типа каналов, в которых располагаются молекулы воды цеолитного типа. Наличие в структурах кристаллизационной воды и мостиковых OH-групп было подтверждено методом ИК-спектроскопии. Из анализа межатомных расстояний в полиэдрах M^{III}O_6 соединений $\text{NaM}_3^{III}(\text{OH})_4(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и величин радиусов катионов M^{III} следует, что октаэдрическую позицию помимо катионов Al и Fe могут заселять, не вызывая изменения кристаллической структуры, катионы галлия и ванадия. Существование калиевых аналогов маловероятно из-за малых размеров полостей в слоях.

Минералы группы лейкофосфита с общей формулой $\text{M}^I \text{M}_2^{III}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^I = \text{K}, \text{NH}_4$; $\text{M}^{III} = \text{Al}, \text{Fe}$) образуют непрерывный ряд твердых низкотемпературных растворов. К настоящему времени известны три минерала этого ряда — собственно лейкофосфит $\text{KFe}_2(\text{OH})(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, тинслейт $\text{KAl}_2(\text{OH})(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и сфенсит $(\text{NH}_4, \text{K})(\text{Al}, \text{Fe})_2(\text{OH})(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — а также родственные им синтетические KAl -, NH_4Al -, NH_4Ga - и NH_4V -аналоги^{138–141} (табл. 15).

Структурной особенностью представленной группы соединений является наличие характерного островного фрагмента $\text{M}_4^{III}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PO}_4)_4$, сформированного из четырех октаэдров двух типов: $\text{M}(1)\text{O}_4(\text{OH})_2$ и $\text{M}(2)\text{O}_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$. Центральным ядром этого фрагмента являются два октаэдра $\text{M}(1)\text{O}_6$, имеющие общее ребро,[¶] на концах которого располагаются две гидроксогруппы. К $\text{M}(1)\text{O}_6$ -октаэдрам по общему ребру через OH-вершины присоединяются два $\text{M}(2)\text{O}_6$ -октаэдра (рис. 26, a, b). Изолированные PO_4 -тетраэдры объединяют фрагменты из четырех связанных между собой M^{III}O_6 -октаэдров в каркас. В каналах структуры размещаются одновалентные катионы и молекулы воды.

[¶] Объединение по ребру октаэдров M^{III}O_6 обуславливает наличие у железосодержащих представителей этой группы магнитных свойств.

В каждом независимом M^{III}O_6 -октаэдре четыре атома кислорода находятся на близких расстояниях от иона M^{3+} (эти расстояния отличаются лишь на 0.03–0.04 Å), а два других атома кислорода существенно удалены от M^{III} . Подобное искажение в октаэдрах обусловлено необходимостью достижения баланса валентных усилий на атомах кислорода OH-групп и молекул воды. Октаэдрическая координация катионов M^{III} при увеличении ионного радиуса в ряду $\text{Al} - \text{Ga} - \text{V} - \text{Fe}$ сохраняется, но расстояния $\text{M}^{III} - \text{O}$ изменяются. Из анализа межатомных расстояний $\text{M}^{III} - \text{O}$ в M^{III}O_6 -октаэдрах и отношения $\text{M}^I : \text{M}^{III}$ следует, что структурный тип $\text{M}^I \text{M}_2^{III}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ может реализоваться также для всех перечисленных выше трехвалентных катионов ($\text{M}^{III} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{V}, \text{Ga}$) в сочетании с рубидием. Вполне возможно распространение этого структурного типа и на In-содержащие аналоги. Во всех соединениях с $\text{M}^I = \text{NH}_4$ катионы NH_4^+ окружены четырьмя атомами кислорода, образующими тетраэдр, внутри которого формируются водородные связи $\text{N} - \text{H} \cdots \text{O}$ (рис. 26, b).

Роль молекул воды в структуре $\text{M}^I \text{M}_2^{III}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ различна. Одна молекула H_2O входит в первую координационную сферу $\text{M}^{III}(2)\text{O}_6$ -октаэдра, в то время как другая не координирована ни одним из катионов и представляет собой молекулу воды цеолитного типа. В результате структурная формула таких гидроксофосфатов имеет вид $\text{M}^I\{\text{M}_2^{III}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})\} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Следует отметить, что структуры всех представленных минералов и их синтетических аналогов являются производными структуры $\text{GaPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.¹³⁹ В ней позициям одновалентных катионов K^+ и NH_4^+ отвечают положения иона гидроксония в соответствии со структурной формулой $\text{H}_3\text{O}\{\text{Ga}_2(\text{OH})[\text{PO}_4]_2(\text{H}_2\text{O})\} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Замена половины гидроксид-ионов в соединениях $\text{M}^I\{\text{M}_2^{III}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ на оксид-ионы приводит к образованию соединений состава $\text{M}_{1.5}^I\{\text{M}_2^{III}\text{O}_{0.5}(\text{OH})_{0.5}(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})\} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^I = \text{K}, \text{Rb}; \text{M}^{III} = \text{Al}$).¹²⁹

Наличие $\text{M}_2^{III}\text{O}_4$ -группировок является общей чертой гидроксофосфатов $\text{M}^I \text{M}_2^{III}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и их топологических аналогов, не содержащих OH-групп, например, $(\text{NH}_4)\text{Mo}_2\text{P}_2\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ¹⁴² и $\text{RbMo}_2\text{P}_2\text{O}_{10} \cdot (1-x)\text{H}_2\text{O}$.¹⁴³

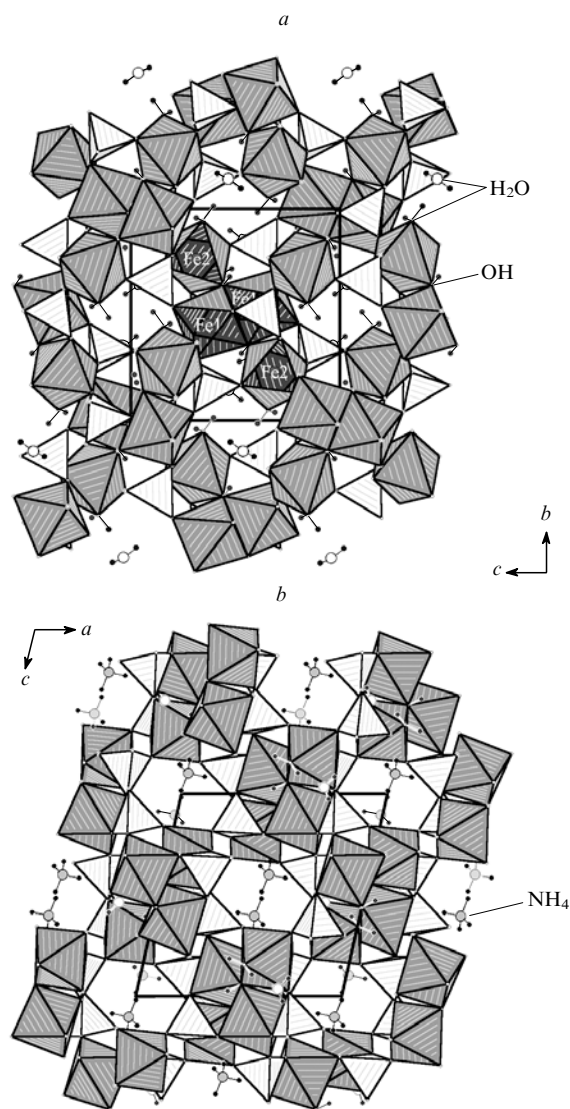


Рис. 26. Проекция структуры $(\text{NH}_4)\text{Fe}_2(\text{OH})(\text{PO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ на плоскости bc (a) и ac (b). Выделены центросимметрические островные фрагменты из Fe-октаэдров (a); показаны позиции NH_4^+ -катионов в каналах структуры (b).

В соединениях $\text{Al}_3(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{en}$ и $\text{Ga}_3(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{en}$ (en — этилендиамин) группировки $\text{M}_2^{\text{III}}\text{O}_4$ входят в состав тригональных бипирамид, а в каналах располагаются органические катионы (протонированные молекулы этилендиамина).¹⁴⁴ Специфические ионпроводящие свойства позволяют использовать соединения данного типа в качестве молекулярных сит.¹⁴⁵

Известны также гидроксофосфаты состава $\text{Na}_4\text{M}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Ga}$) с соотношением $\text{M}^{\text{I}}:\text{M}^{\text{III}} = 4:1$ (см. табл. 15). Рассмотрим структуру таких соединений на примере соединения алюминия. Основным структурным элементом в соединении $\text{Na}_4\text{Al}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2$ являются бесконечные цепочки $[\text{Al}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2]_\infty$ вдоль направления $[001]$ (рис. 27, a). В этих цепочках октаэдры $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ соединены между собой в *транс*-положении мостиковыми атомами кислорода гидроксильных групп (рис. 27, b). Соседние октаэдры в цепочке объединяются двумя PO_4 -группами, каждая из которых имеет две общие вершины с двумя ближайшими октаэдрами цепочки. Цепочки $[\text{Al}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2]_\infty$ удерживаются вместе в основном

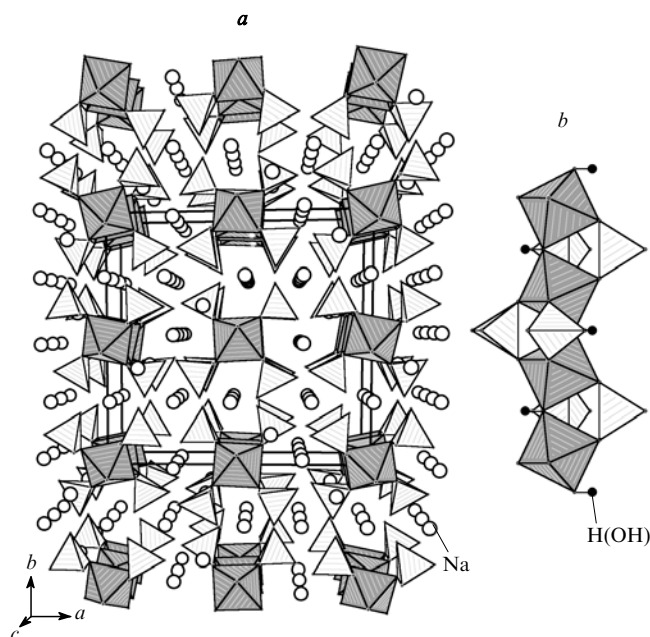


Рис. 27. Вид структуры $\text{Na}_4\text{Al}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2$ вдоль направления $[001]$ (a) и вид цепочек $[\text{Al}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2]_\infty$ (b).

за счет взаимодействия двух оставшихся несвязанными вершин фосфатных групп с атомами натрия, находящимися в каналах между цепочками $[\text{Al}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2]_\infty$. В меньшей степени на связывание цепочек оказывают влияние атомы натрия, которые располагаются между PO_4 -тетраэдрами в *цис*-положении к гидроксильным атомам водорода. Тетраэдры PO_4 и октаэдры AlO_6 мало искажены.

Атомы натрия в структуре $\text{Na}_4\text{Al}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2$ имеют различные координационные числа в зависимости от их положения относительно цепочек $[\text{Al}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2]_\infty$. Четыре из семи независимых атомов натрия образуют NaO_6 -октаэдры; один — NaO_{4+2} -полиэдр, в котором четыре атома кислорода находятся в первой координационной сфере (расстояния $\text{Na}-\text{O}$ равны $\sim 2.495 \text{ \AA}$), а два других удалены на расстояние $2.72-2.99 \text{ \AA}$; и два атома натрия образуют пятикоординатные полиэдры с четырьмя короткими связями $\text{Na}-\text{O}$ ($\sim 2.3 \text{ \AA}$) и одним anomalно большим расстоянием ($\sim 2.88 \text{ \AA}$).

Построение цепочек, подобное наблюдаемому в структуре $\text{Na}_4\text{Al}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2$, существует в минерале танкоите $\text{LiNa}_2\text{HAl}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2$.¹⁴¹ Незначительные различия в позициях атомов Li и H в структуре танкоита по сравнению с позициями замещенных ими атомов натрия в $\text{Na}_4\text{Al}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2$ вносят изменение в симметрию структуры: параметр a уменьшается, а параметр c увеличивается вдвое.

Близость ионных радиусов алюминия, галлия и железа свидетельствует о возможности существования галлий- и железосодержащих аналогов $\text{Na}_4\text{Al}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2$, обладающих такой же структурой. Действительно, недавно нами был получен изоструктурный гидроксофосфат $\text{Na}_4\text{Ga}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2$.

Структура соединений $\text{Na}_3\text{M}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Ga}$) повторяет структуру $\text{Na}_4\text{Al}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2$ с той лишь разницей, что часть атомов натрия заменена на атомы водорода HPO_4 -групп (рис. 28, a).¹³³ Соседние октаэдры в цепочке $[\text{Al}(\text{OH})(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2]_\infty$ соединены мостиковыми HO -группами и связаны между собой HPO_4 - и PO_4 -группами (рис. 28, b). Дополнительную прочность постройке придают водородные связи, в образовании которых участвуют HPO_4 -группы соседних цепочек. Атомы натрия в структуре имеют различную координацию: NaO_5 , NaO_6 и NaO_8 . Полиэдр

Таблица 16. Характеристика структур различных типов сложных гидроксофосфатов M^I - и M^{III} -катионов.

Тип соединения	Отношение $M^I : M^{III}$	Сингония	Пр. гр.	Строительные блоки	Тип структуры
$M^I M_3^{III}(\text{OH})_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($M^I = \text{Na}, M^{III} = \text{Al, Fe}$)	1 : 3	Тетрагональная	$P4_12_12$	$[M^{III}\text{O}_2(\text{OH})_4]$ и $[M^{III}\text{O}_3(\text{OH})_2\text{O}_w]$ (цепочки) + $[\text{PO}_4]$	Каркасная
$M^I M_2^{III}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($M^I = \text{K, NH}_4, M^{III} = \text{Al, Fe, Ga, V}$)	1 : 2	Моноклинная	$P2_1/n$	$[M_4^{III}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PO}_4)_4]_{3\infty}$ (островные фрагменты)	»
$M^I M^{III}(\text{OH})\text{PO}_4$ ($M^I = \text{Li, Na, K, NH}_4, \text{Rb}; M^{III} = \text{Al, Fe, Mn, In}$)	1 : 1	Триклинная Ромбическая Тетрагональная	$P\bar{1}, C\bar{1}$ $P2_12_12_1$ $P4_32_12$	$[M^{III}\text{O}_4(\text{OH})_2]_{\infty}$ (цепочки) + $[\text{PO}_4]$	»
$M_3^I M^{III}(\text{OH})(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)$ ($M^I = \text{Na, (Li, Na), } M^{III} = \text{Al, Ga}$)	3 : 1	Моноклинная	$C2/m$	$[M^{III}\text{O}_4(\text{OH})_2]_{\infty}$ (цепочки) + $[\text{PO}_4]$ и $[\text{HPO}_4]$	Цепочечная
$M_4^I M^{III}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2$ ($M^I = \text{Na}, M^{III} = \text{Al, Ga}$)	4 : 1	Ромбическая	$Pbcm$	$[M^{III}\text{O}_4(\text{OH})_2]_{\infty}$ (цепочки) + $[\text{PO}_4]$	»

атома натрия с к.ч. 8 имеет форму искаженного куба с четырьмя короткими, двумя средними и двумя длинными расстояниями Na—O. Средние значения длин связей M^{III} —O и P—O сопоставимы с аналогичными значениями в $\text{Na}_4\text{Al}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2$ и составляют для $\text{Na}_3\text{Al}(\text{OH})(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)$ 1.911 и 1.536 Å соответственно.

Цепочки из $[\text{M}(\text{EO}_4)_2\text{X}]$ -группировок (X — неспецифический лиганд), которые реализуются в структурах $M_4^I M^{III}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2$ и $M_3^I M^{III}(\text{OH})(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)$, характерны для целой группы фосфатных, сульфатных и силикатных минералов.¹³² Например, в структурах минералов джансита $\text{CaMnMg}_2[\text{Fe}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2]_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$,¹⁴⁶ сегелерита $\text{CaMg}[\text{Fe}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ и оверита $\text{CaMg}[\text{Al}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (см.¹⁴⁷) цепочки $[\text{M}(\text{EO}_4)_2\text{X}]$ связаны в слои $M^{II}\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ -октаэдрами.

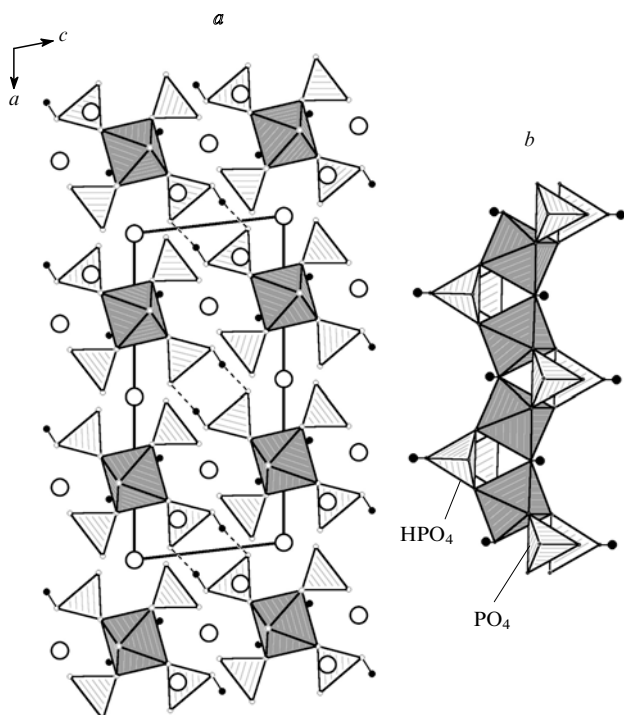


Рис. 28. Проекция структуры $\text{Na}_3\text{Al}(\text{OH})(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)$ на плоскость ac (a) и вид цепочек $[\text{Al}(\text{OH})(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_3]_{\infty}$ (b).

Термическая устойчивость гидроксофосфатов одно- и трехвалентных катионов зависит от способа связывания воды в структурах этих соединений. Так, гидроксофосфаты $M^I\text{In}(\text{OH})\text{PO}_4$ ($M^I = \text{K, Rb}$) теряют кристаллизационную воду в интервале температур 500–700°C. Продуктами разложения гидроксофосфата $\text{KIn}(\text{OH})\text{PO}_4$ являются $\text{K}_3\text{In}(\text{PO}_4)_2$, InPO_4 и In_2O_3 . Гидроксофосфат $(\text{NH}_4)\text{In}(\text{OH})\text{PO}_4$ разлагается в две стадии: при 180–490°C и 535–690°C. При 620°C начинается процесс кристаллизации InPO_4 . Лейкофосфит $\text{KFe}_2(\text{OH})(\text{PO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ обезвоживается при 300–575°C в две стадии. Вначале удаляется вода цеолитного типа, а затем молекулы H_2O , находящиеся в первой координационной сфере атомов железа. Дегидратация $\text{NaFe}_3(\text{OH})_4(\text{PO}_4)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ происходит в одну стадию. Интервалы удаления цеолитной и кристаллизационной воды перекрываются (максимальные температуры, отвечающие удалению этих молекул воды, равны 428 и 447°C соответственно); полное обезвоживание достигается при 600°C. В случае NH_4V -аналога лейкофосфита кристаллизационная вода удаляется при значительно более низкой температуре (в интервале 45–110°C), а разложение соединения заканчивается при 320°C. Дегидратация $\text{Na}_3\text{Al}(\text{OH})(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)$ протекает в одну стадию с максимумом при ~438°C и завершается образованием двойного фосфата алюминия $\text{Na}_3\text{Al}(\text{PO}_4)_2$.

Сопоставляя сведения по строению сложных гидроксофосфатов одно- и трехвалентных катионов, можно выделить основные структурные особенности этих соединений. Катионы M^{III} имеют исключительно октаэдрическое окружение. Октаэдры $M^{III}\text{O}_6$, объединяясь через мостиковые гидроксильные группы, формируют бесконечные цепочки. В зависимости от соотношения M^I - и M^{III} -катионов цепочки либо связываются фосфатными тетраэдрами, либо удерживаются вместе за счет водородных связей и взаимодействий $M^I \cdots \text{O}^\dagger$ в результате чего образуются каркасные, слоистые или цепочечные структуры (табл. 16).

Для рассмотренных соединений предпочтительно образование соединений двух составов: с соотношением $M^I : M^{III} = 1 : 2$ или $1 : 1$ (в случае средних и крупных одновалентных катионов K^+ , Rb^+ , NH_4^+). Составы $1 : 3$ или $3 : 1$ ($4 : 1$), где наблюдается или избыток M^{III} -катионов, или их недостаток по отношению к M^I , характерны только для натрийсодержащих гидроксофосфатов алюминия и галлия, причем в состав соединений с соотношением $M^I : M^{III} = 3 : 1$ входят как OH^- , так и HPO_4 -группы. Следует отметить

[†] Принимая во внимание размерный фактор, таким одновалентным катионом может быть только катион натрия.

важную роль молекул воды в формировании структур с избытком M^{III} -катионов по отношению к M^I . Молекулы H_2O участвуют в образовании первой координационной сферы M^{III} -катионов и заполняют каналы и полости структур в качестве «гостя», не связанного ни с одним из катионов.

VI. Другие сложные фосфаты одно- и трехвалентных катионов

Кроме фторидо- и гидроксофосфатов одно- и трехвалентных катионов, известны другие сложные по аниону соединения, в которых анион PO_4^{3-} сочетается с VO_4^{3-} , MoO_4^{2-} , SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$. Предполагается, что сложные по аниону фосфаты будут обладать улучшенными свойствами (такими как сорбционная способность, люминесценция и др.) по сравнению с моноанионными фазами. Путем замещения тетраэдрической группировки PO_4 в анионной подрешетке сложных фосфатов на другие группы можно варьировать не только суммарный отрицательный заряд соединения, позволяющий изменять количество катионов, но и размерные характеристики полостей в каркасных структурах и межслоевых пространств в слоистых фазах. Изменяя таким образом структуру, можно влиять на каталитические свойства и ионную подвижность соединений, а также на ионообменные процессы, протекающие с их участием.^{148–152}

При частичном замещении анионов PO_4^{3-} в соединениях состава $K_3M^{III}(PO_4)_2$ ($M^{III} = Y, La, Eu, Gd, Yb$) на VO_4^{3-} образуются непрерывные или ограниченные твердые растворы на основе одного из структурных типов (арканита или глазерита), характерных для незамещенных двойных фосфатов $K_3M^{III}(PO_4)_2$ или ванадатов $K_3M^{III}(VO_4)_2$. Отсутствие новых соединений связано с небольшим различием в размерах PO_4^{3-} и VO_4^{3-} -анионов. Образование ограниченных или непрерывных твердых растворов определяется отличием или сходством структурных типов исходных двойных фосфатов и ванадатов.²⁸

Ванадато-фосфаты $K_3M^{III}(PO_4)_x(VO_4)_{2-x}$ ($M^{III} = Sc, Y, La-Lu$; $x = 0-2$) проявляют сорбционные свойства по отношению к H_2O , CO_2 и органическим соединениям. Степень сорбции H_2O и CO_2 из газовой фазы зависит от соотношения $PO_4^{3-} : VO_4^{3-}$, увеличение которого приводит к предпочтительной сорбции молекул воды из смеси H_2O и CO_2 .¹⁵³ При этом степень сорбции линейно коррелирует с проводимостью и диэлектрическими характеристиками фаз $K_3M^{III}(PO_4)_x(VO_4)_{2-x}$, содержащих воду.

Сложные ванадато-фосфаты $K_3M^{III}_{1-y}Eu_y(PO_4)_x(VO_4)_{2-x}$ ($M^{III} = Sc, Y, La, Gd$; $x = 0-2$; $y = 0-1$) обладают люминесцентными свойствами, на которые влияет как концентрация ионов-активаторов Eu^{3+} , так и соотношение $PO_4^{3-} : VO_4^{3-}$. На образование твердых растворов, кристаллизующихся в одном структурном типе, указывает сходство их спектров люминесценции. Характерной особенностью этих спектров является отсутствие полного концентрационного тушения люминесценции при увеличении содержания иона-активатора. Максимальная интенсивность люминесценции наблюдалась при содержании Eu^{3+} , соответствующем $y = 0.3$. Ванадато-фосфаты $K_3M^{III}_{1-y}Eu_y(PO_4)_x(VO_4)_{2-x}$ ($M^{III} = Sc, Y, Gd$), обладающие ярко-красным свечением, перспективны в качестве фото- и катодолуминесцентных материалов.^{154–156}

Сложный молибдато-фосфат $Na_2Y(PO_4)(MoO_4)$ ¹⁵⁷ был получен методом кристаллизации из раствора в расплаве при изучении системы $Y_2O_3-(NH_4)_2HPO_4-Na_2MoO_4$. Он кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр. гр. $C2/c$, $Z = 8$, параметры элементарной ячейки $a = 13.928$, $b = 18.016$, $c = 6.847$ Å, $\beta = 119.62^\circ$). В структуре $Na_2Y(PO_4)(MoO_4)$ выделяются цепи из соединенных общим ребром додекаэдров YO_8 (вдоль оси c). Цепи с помощью тетраэдров PO_4 (общие ребра) и MoO_4 (общие вершины) объединяются в

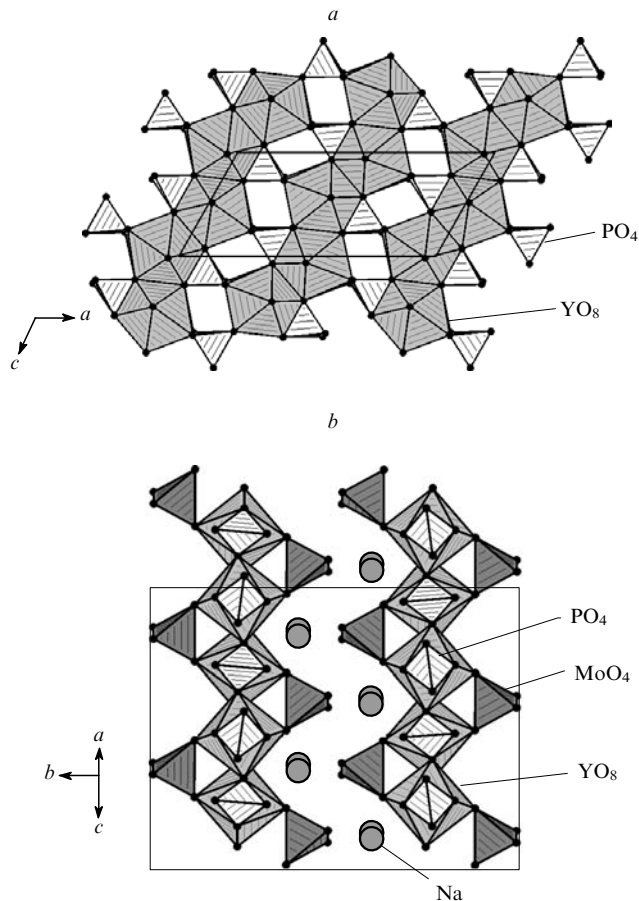


Рис. 29. Проекция структуры $Na_2Y(PO_4)(MoO_4)$ на плоскость ac (a) (тетраэдры MoO_4 не показаны) и расположение атомов Na в структуре (b).

гофрированные слои в плоскости ac (рис. 29,a). Атомы натрия располагаются в межслоевом пространстве (рис. 29,b). Молибдато-фосфаты РЗЭ подобного типа не известны.

Совсем недавно был получен тиосульфато-фосфат натрия-лантана состава $Na_2La(PO_4)(S_2O_3)$ ¹⁵⁸ путем взаимодействия La_2O_3 и Na_3PO_3S в избытке Na_2S_4 . Он кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр. гр. $P2_1/c$, $Z = 4$, параметры элементарной ячейки $a = 13.779$, $b = 5.336$, $c = 9.356$ Å, $\beta = 89.97^\circ$). В кристаллической структуре $Na_2La(PO_4)(S_2O_3)$ полиэдры LaO_7S_2 связаны в цепочки через апикальные атомы серы тиосульфатных групп. Цепочки объединяются в слои с помощью PO_4 - и S_2O_3 -тетраэдров (рис. 30,a,b). Основным строительным блоком каждого слоя является отрицательно заряженный фрагмент $[La(PO_4)(S_2O_3)]^{2-}$. Слои $[La(PO_4)(S_2O_3)]_n$ располагаются в плоскости bc . Терминальные атомы серы тиосульфат-ионов находятся внутри этого слоя. В структуре имеются три сорта атомов натрия. Атомы Na(1) и Na(2) размещаются в межслоевом пространстве в центрах октаэдров из атомов кислорода, принадлежащих только фосфатным (Na(1)) или только тиосульфатным (Na(2)) группам. Атомы Na(3) также имеют октаэдрическое окружение из атомов кислорода, принадлежащих четырем $S_2O_3^{2-}$ и одному PO_4^{3-} -анионам.

Следовало ожидать формирования нового структурного типа для соединения $Na_2La(PO_4)(S_2O_3)$, как это наблюдается при сочетании PO_4^{3-} и MoO_4^{2-} -анионов в случае соединения $Na_2Y(PO_4)(MoO_4)$. Однако анализ полиэдров показал, что структура $Na_2La(PO_4)(S_2O_3)$ является производной от глазе-

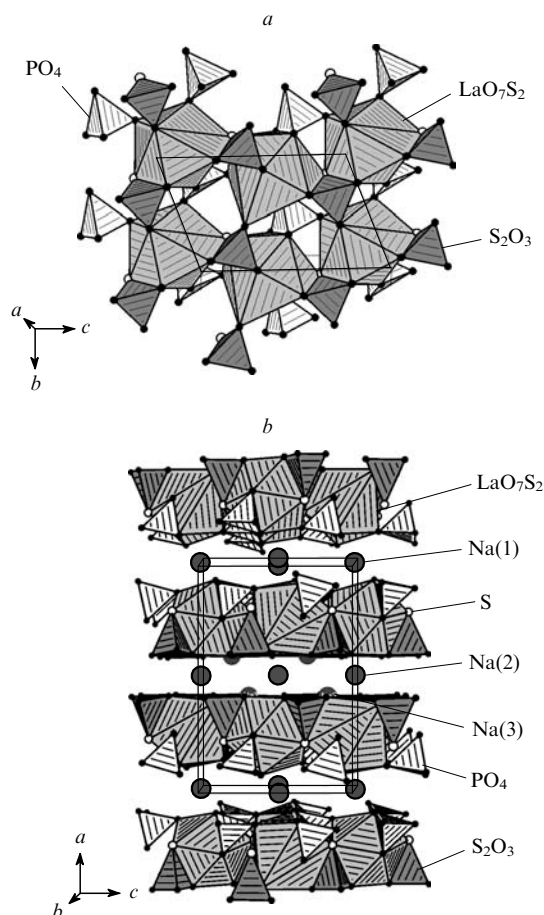


Рис. 30. Проекция структуры $\text{Na}_2\text{La}(\text{PO}_4)(\text{S}_2\text{O}_3)$ на плоскость bc (а) и цепи из полиэдров LaO_7S_2 , соединенные тетраэдрами PO_4 и S_2O_3 (b).

рита $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$. Различие заключается лишь в том, что половина позиций, занимаемых катионами щелочных металлов в структуре глазеритоподобных двойных фосфатов (например, $\text{K}_3\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$, где $\text{M}^{\text{III}} = \text{Lu}, \text{Sc}$), в структуре $\text{Na}_2\text{La}(\text{PO}_4)(\text{S}_2\text{O}_3)$ остаются незанятыми. Такие изменения в катионном составе приводят к появлению сверхструктуры у $\text{Na}_2\text{La}(\text{PO}_4)(\text{S}_2\text{O}_3)$, обусловленной удвоением параметра a элементарной ячейки, соответствующего параметру c в структуре глазерита. Кроме того, вхождение $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -иона в состав сложного фосфата существенно влияет на термическую стабильность соединения $\text{Na}_2\text{La}(\text{PO}_4)(\text{S}_2\text{O}_3)$. Так, температура разложения соединения $\text{Na}_2\text{La}(\text{PO}_4)(\text{S}_2\text{O}_3)$ равна 313°C , тогда как для $\text{Na}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2$ она значительно выше (1000°C). Данные РФА, ИК- и КР-спектроскопии продукта разложения $\text{Na}_2\text{La}(\text{PO}_4)(\text{S}_2\text{O}_3)$ (после ТГА) показали, что тиосульфато-фосфат натрия-лантана разлагается с образованием соединения неуставленного состава, но содержащего PO_4^{3-} - и SO_4^{2-} -ионы в анионной подрешетке.

Недавно был получен ряд новых фаз состава $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)_2$,¹⁵⁹ где величина x зависит от содержания железа в степени окисления 2+ и 3+. Соединение состава $\text{LiFe}_2(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)_2$ обладает окислительно-восстановительным потенциалом (3.4 эВ), превышающим значение потенциала его моноанионного предшественника $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (2.8 эВ). Оно перспективно в качестве электродного материала для перезарядки литиевых батарей.

Из рассмотренных выше примеров видно, что соединения $\text{M}_x^{\text{I}}\text{M}_y^{\text{III}}(\text{PO}_4)(\text{EO}_4)_2$ обладают новыми или улучшенными свойствами (важными для технических приложений) по срав-

нению с моноанионными сложными фосфатами. Путем замещения PO_4 -группы в анионной подрешетке сложных фосфатов на тетраэдрическую группу EO_4 ($\text{E} = \text{V}, \text{Mo}, \text{S}$) можно варьировать суммарный отрицательный заряд анионной части соединения, что позволяет изменять количество катионов и размерные характеристики полостей в каркасных структурах и межслоевых пространствах в слоистых фазах.

VII. Заключение

Сопоставление кристаллических структур различных групп сложных фосфатов одно- и трехвалентных катионов не только обнаруживает сходство этих соединений по формальным признакам (состав, простейшие структурные полиэдры), но и позволяет выявить некоторые закономерности в их строении в зависимости от размерных факторов (величины ионных радиусов катионов M^{I} и M^{III}), природы катионов и анионов, сочетаний различных анионов, наличия молекул воды и OH-групп и образования водородных связей.

Для простых двойных фосфатов, кислых фосфатов и фосфатов, в анионной части которых PO_4 -группы сочетаются с другими EO_4 -тетраэдрами ($\text{EO}_4 = \text{MoO}_4, \text{S}_2\text{O}_3$), характерны составы с соотношением $\text{M}^{\text{III}} : \text{PO}_4^{3-}$ или $\text{M}^{\text{III}} : (\text{PO}_4^{3-} + \text{EO}_4^{2-})$, равным 1:2, например, $\text{M}_3^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$, $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{HPO}_4)_2$, $\text{M}_2^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)(\text{EO}_4)$. В случае простых основных фосфатов и фторидофосфатов образуются родственные соединения, которые отвечают формулам $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{OH})\text{PO}_4$ и $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{FPO}_4$. Простые двойные фосфаты не отличаются разнообразием составов и структурных типов. Усложнение анионной части у двойных фосфатов, а также наличие молекул воды в составе соединений приводит к образованию сложных фосфатов различных типов (фторидофосфатов, кислых фосфатов, содержащих различные $\text{H}_n\text{PO}_4^{3-n}$ -анионы, и гидроксофосфатов), отличающихся как по составу, так и по структуре. У большинства представителей сложных фосфатов одно- и трехвалентных катионов ионный радиус M^{III} -катиона не превышает 0.8 \AA ($\text{Al}, \text{V}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Sc}, \text{Ga}, \text{In}$), и только в группах двойных фосфатов и фторидофосфатов известны соединения РЗЭ и Y.

Изменение ионных радиусов M^{I} - и M^{III} -катионов (особенно в ряду РЗЭ) как в различных, так и в аналогичных по составу группах соединений влечет за собой изменение типа структур. В случае натриевых производных, в наибольшей степени склонных к полиморфизму, структурные изменения, связанные с изменением размера M^{III} -катиона и условий проведения синтеза, проявляются особенно ярко (см. рис. 1 и табл. 3).

Структуры сложных фосфатов всех представленных типов построены из полиэдров $\text{M}^{\text{III}}\text{O}_x$, $\text{M}^{\text{III}}\text{O}_x(\text{H}_2\text{O})_y$ или $\text{M}^{\text{III}}\text{O}_{x-y}[\text{F}(\text{OH})]_y$ ($x = 6-8$ и $y = 2-4$) и PO_4 или H_nPO_4 (функции PO_4 -тетраэдров частично могут выполнять EO_4 -тетраэдры). Полиэдры катионов M^{III} с ионным радиусом $r \leq 0.8 \text{ \AA}$ представляют собой в большей или меньшей степени искаженные октаэдры, в вершинах которых находятся атомы кислорода PO_4^- , H_nPO_4^- , EO_4^- , OH-групп или молекул воды, а в случае фторидофосфатов — также атомы F. В структурах двойных фосфатов и фторидофосфатов РЗЭ к.ч. РЗЭ составляют 7, 8 и 9.

Частичное замещение PO_4^{3-} -анионов на $\text{H}_n\text{PO}_4^{3-n}$ ($n = 1, 2$), EO_4^{2-} , F^- и OH-анионы, а также изменение соотношений $r(\text{M}^{\text{I}}) : r(\text{M}^{\text{III}})$, $\text{M}^{\text{I}} : \text{M}^{\text{III}}$ и $\text{M}^{\text{III}} : \text{PO}_4$ ($\text{H}_n\text{PO}_4^{3-n}$, $n = 0-2$) приводит к образованию более сложных структурных ансамблей. В их основе выделяются либо каркасные, либо слоистые постройки. Структуры слоистого типа характерны для соединений с повышенным содержанием M^{I} -катиона (или $\text{M}^{\text{I}} + \text{H}^+$) по отношению к M^{III} -катиону. Эта взаимосвязь прослеживается в большинстве рассмотренных групп соединений: в двойных фосфатах $\text{M}_3^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$, фторидо-

фосфатах $M_3M^{III}F_2(PO_4)_2$, кислых фосфатах $M^IM^{III}(H_2PO_4)_6(HPO_4)_2$ и фосфатах, содержащих помимо PO_4 -тетраэдра еще EO_4 -тетраэдр, $Na_2Y(PO_4)(MoO_4)$, $Na_2La(PO_4)(S_2O_3)$. При повышенном содержании катиона щелочного металла и наличии гидроксильных групп формируются одномерные мотивы, как, например, в структурах $M_3M^{III}(OH)(HPO_4)(PO_4)$ и $M_4M^{III}(OH)(PO_4)_2$.

Уменьшение соотношения $M^I:M^{III}$ приводит к образованию каркасных структур, характерных для большинства представленных групп соединений, в частности, для $M_3M^{III}(PO_4)_3$, $M^IM^{III}(HPO_4)_2$, $M^IM^{III}(OH)(PO_4)$, $M^IM^{III}FPO_4$ и $M_3M^{III}F_3(PO_4)_2$. Связывание $M^{III}O_x$ - или $M^{III}O_{x-y}[F(OH)]_y$ -полиэдров в каркасных структурах осуществляется посредством либо тетраэдрических групп (в случае двойных и кислых фосфатов), либо фторидных и гидроксильных групп (в случае фторидо- и гидроксофосфатов).

На характер образующихся структур существенное влияние оказывает наличие в координационной сфере M^{III} -катиона $H_nPO_4^{3-n}$ - и OH -групп, а также молекул H_2O , что связано с участием этих групп и молекул в образовании достаточно прочных водородных связей.

Рассмотренные сложные фосфаты могут использоваться при создании полифункциональных материалов. Особый интерес вызывают соединения РЗЭ и Sc, в анионной части которых сочетаются анионы PO_4^{3-} и VO_4^{3-} . Образование твердых растворов на основе двойных фосфатов и ванадатов РЗЭ и Sc позволяет при изменении соотношения $PO_4^{3-}:VO_4^{3-}$ достаточно тонко варьировать люминесцентные, сорбционные и другие характеристики получаемых материалов. Ванадато-фосфаты избирательно сорбируют из газовой фазы H_2O , CO_2 и различные органические молекулы. Соединения Sc, Y и ряда РЗЭ подобного типа, допированные европием, обладают люминесцентными свойствами. Весьма вероятно также проявление каталитических свойств у фторидофосфатов и ванадатофосфатов РЗЭ. Последние можно использовать и при создании материалов с нелинейно-оптическими свойствами.

Фосфаты состава $M_3M^{III}_2(PO_4)_3$ ($M^I = Li, Na; M^{III} = Sc, In, Fe$) являются ионными проводниками. Некоторые представители кислых фосфатов обладают протонной проводимостью; ряд из них (со структурой цеолитного типа) представляет интерес в качестве новых ионообменных фаз. Принадлежность большинства сложных фосфатов к группе диэлектриков может послужить основой для получения диэлектрических материалов различного назначения.

* * *

За время подготовки настоящего обзора к публикации появились новые данные по синтезу, кристаллическому строению и свойствам двух групп сложных фосфатов — $M^IM^{III}(HPO_4)_2$ и $M^IM^{III}_2(OH)(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Так, получило подтверждение высказанное нами ранее предположение о существовании кислых фосфатов индия $M^IIn(HPO_4)_2$ ($M^I = Li, Na, Ag, Rb$),¹⁶⁰ скандия $M^ISc(HPO_4)_2$ ($M^I = K, Rb, NH_4$) и железа β - $RbFe(HPO_4)_2$. Все они, за исключением $KSc(HPO_4)_2$ (пр.гр. $Pnma$), кристаллизуются в моноклинной сингонии (пр.гр. $P2_1/c$). Перечисленные кислые фосфаты либо существенно пополняют число представителей уже известного структурного типа β - $RbV(HPO_4)_2$ (см.⁶²), например, β - $RbIn(HPO_4)_2$, β - $RbFe(HPO_4)_2$ и $M^ISc(HPO_4)_2$, где $M^I = K, Rb, NH_4$, либо образуют оригинальные каркасные структуры, например, $M^IIn(HPO_4)_2$, где $M^I = Li, Na, Ag$. Нашло подтверждение также предположение о пополнении структурной группы минерала лейкофосфита гидроксофосфатом рубидия $RbGa_2(OH)(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (см.¹⁶²).

Литература

1. П.П.Мельников, Л.Н.Комиссарова. *Коорд. химия*, **12**, 1299 (1986)
2. И.А.Бондарь, Н.В.Виноградова, Л.Н.Демьянец. *Соединения РЗЭ. Силикаты, фосфаты, арсенаты, ванадаты*. Наука, Москва, 1983
3. И.В.Тананаев, В.П.Орловский. *Журн. неорг. химии*, **31**, 1923 (1986)
4. Т.А.Сливко, И.Н.Смирнова, Ф.М.Спиридонов, Г.В.Зими́на, Н.Н.Чудинова. *Журн. неорг. химии*, **47**, 202 (2002)
5. I.Szczygiel, T.Znamierowska. *J. Solid State Chem.*, **95**, 260 (1991)
6. Г.В.Зими́на, И.Н.Смирнова, С.И.Кудряшова, Ф.М.Спиридонов, И.Ф.Полетаев. *Журн. неорг. химии*, **35**, 2134 (1990)
7. W.Jungowska, T.Znamierowska. *J. Solid State Chem.*, **95**, 265 (1991)
8. Б.Н.Литвин, В.А.Маслобоев. *Редкоземельные фосфаты*. Наука, Ленинград, 1989
9. П.П.Мельников, Л.Н.Комиссарова. *Докл. АН СССР*, **256**, 878 (1981)
10. А.И.Крюкова, И.А.Коршунов, Е.П.Москвичев, В.А.Митрофанова, Н.В.Воробьева, Г.Н.Казанцев, О.В.Скиба. *Журн. неорг. химии*, **21**, 2560 (1976)
11. А.И.Крюкова, И.А.Коршунов, В.А.Митрофанова, Н.В.Воробьева, Г.Н.Казанцев, О.В.Скиба. *Журн. неорг. химии*, **22**, 2301 (1977)
12. Л.Н.Комиссарова, П.П.Мельников, Ш.Б.Ибрагимов, Е.Г.Заугольников. *Докл. АН СССР*, **295**, 911 (1987)
13. C.Parent, G.Demazeau, R.Salmon, G.Le Flem. *Rev. Chim. Miner.*, **16**, 548 (1979)
14. К.-Н.Ли. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **33**, 519 (1996)
15. С.Е.Bamberger, P.R.Robinson, R.L.Sherman. *Inorg. Chim. Acta*, **34**, L203 (1979)
16. Т.А.Бутузова. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 1983
17. М.Toumi, L.Smiri-Dogguy, A.Bulou. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1545 (1999)
18. К.Okada, U.Ossaka. *Acta Crystallogr., Sect. B, Struct. Crystallogr.*, **36**, 919 (1980)
19. М.Т.Робинсон. *J. Phys. Chem.*, **62**, 925 (1958)
20. J.K.Nimmo. *Acta Crystallogr., Sect. B, Struct. Crystallogr.*, **37**, 431 (1981)
21. Б.И.Лазорьяк. *Успехи химии*, **65**, 307 (1996)
22. V.A.Efremov, P.P.Melnikov, L.N.Komissarova. *Rev. Chim. Miner.*, **22**, 666 (1985)
23. R.D.Shannon. *Acta Crystallogr., Sect. A, Fund. Crystallogr.*, **32**, 751 (1976)
24. V.A.Morozov, B.I.Lazoryak, A.P.Malakho, K.V.Pokholok, S.N.Polyakov, T.P.Terekhina. *J. Solid State Chem.*, **160**, 377 (2001)
25. В.Б.Калинин, С.Ю.Стефанович. В кн. *Химия твердого тела. (Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1992. С. 51
26. В.А.Ефремов, П.П.Мельников, Л.Н.Комиссарова. *Коорд. химия*, **17**, 467 (1981)
27. Н.У.-П.Hong, S.R.Chinn. *Mater. Res. Bull.*, **11**, 421, (1976)
28. Л.Н.Комиссарова, А.П.Бобылев, А.Н.Кириченко, Г.Я.Пушкина, Ф.М.Спиридонов. *Журн. неорг. химии*, **47**, 684 (2002)
29. М.Г.Жижин, А.А.Филаретов, А.В.Оленев, В.В.Чернышев, Ф.М.Спиридонов, Л.Н.Комиссарова. *Кристаллография*, **47**, 800 (2002)
30. F.Mazzi, L.Ungaretti. *Neues Jahrb. Miner. Monatsh.*, **2**, 49 (1994)
31. M.G.Zhizhin, L.N.Komissarova, V.A.Morozov, F.M.Spiridonov. *Phosph. Res. Bull.*, **11**, 102, (2000)
32. M.G.Zhizhin, V.A.Morozov, A.P.Bobylev, A.M.Popov, F.M.Spiridonov, L.N.Komissarova, B.I.Lazoryak. *J. Solid State Chem.*, **149**, 99 (2000)
33. R.Salmon, C.Parent, M.Vlasse, G.Le Flem. *Mater. Res. Bull.*, **13**, 439, (1978)
34. R.Salmon, C.Parent, M.Vlasse, G.Le Flem. *Mater. Res. Bull.*, **14**, 85, (1979)

35. A.Arakcheeva, G.Chapuis, M.Zhizhin. In *Aperiodic Structures: Satellite Meeting of 20th European Crystallographic Meeting*. EJB, Krakow, 2001. P. 296
36. M.Pintard-Scrépel, F.d'Yvoire, J.Durand. *Acta Crystallogr., Sect. C, Cryst. Struct. Commun.*, **39**, 9 (1983)
37. Б.А.Максимов, Л.А.Мурадян, Е.А.Генкина, В.И.Симонов. *Докл. АН СССР*, **288**, 634 (1986)
38. Е.А.Генкина, Л.А.Мурадян, Б.А.Максимов. *Кристаллография*, **31**, 595 (1986)
39. D.Tran Qui, S.Hamdoune. *Acta Crystallogr., Sect. C, Cryst. Struct. Commun.*, **43**, 397 (1987)
40. C.Masquelier, C.Wurm, J.Rodriguez-Carvajal, J.Gaubicher, L.Nazar. *Chem. Mater.*, **12**, 525 (2000)
41. T.Suzuki, K.Yoshida, K.Uematsu, T.Kodama, K.Toda, Z.-G.Ye, M.Ohashi, M.Sato. *Solid State Ion.*, **115**, 89 (1998)
42. Е.А.Генкина, Л.А.Мурадян, Б.А.Максимов, Б.В.Меринов, С.Е.Сигарев. *Кристаллография*, **32**, 74 (1987)
43. N.Fanjat, J.L.Soubeyroux. *J. Magn. Magn. Mater.*, **104**, 933 (1992)
44. В.А.Ефремов, В.Б.Калинин. *Кристаллография*, **23**, 703 (1978)
45. K.-H.Lii, J.Ye. *J. Solid State Chem.*, **131**, 131 (1997)
46. Е.А.Генкина, В.Б.Калинин, Б.А.Максимов, А.М.Голубев. *Кристаллография*, **36**, 1126 (1991)
47. Б.И.Лазорак, В.Б.Калинин, С.Ю.Стефанович, В.А.Ефремов. *Докл. АН СССР*, **250**, 861 (1980)
48. J.Winand, A.Rulmont, P.Tarte. *J. Mater. Sci.*, **25**, 4008 (1990)
49. J.Goodenough, H.Hong, J.Kafalas. *Mater. Res. Bull.*, **11**, 203, (1976)
50. D.Antenucci, G.Miehe, P.Tarte, W.W.Schmahl, A.-M.Fransolet. *Eur. J. Miner.*, **5**, 207, (1993)
51. M.Kloss, B.Finke, L.Schwarz, D.Haberlandl. *J. Lumin.*, **72**, 684 (1997)
52. M.Vlasse, C.Parent, R.Salmon, G.Le Flem, P. Hagenmuller. *J. Solid State Chem.*, **35**, 318 (1980)
53. C.Parent, P.Bochu, A.Daoudi, G.Le Flem. *J. Solid State Chem.*, **42**, 190 (1982)
54. Л.Н.Зорина, Ж.А.Ежова, В.П.Орловский, Е.М.Коваль, Н.П.Сощин. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **15**, 1116 (1979)
55. Y.Miyajima, T.Miyoshi, J.Tamaki, M.Matsuoka, Y.Yamamoto, C.Masquelier, M.Tabuchi, Y.Saito, H.Kageyama. *Solid State Ion.*, **124**, 201 (1999)
56. А.А.Филаретов, М.Г.Жишин, А.В.Оленев, А.А.Гуркин, А.П.Бобылев, Б.И.Лазорак, Л.Н.Комиссарова, В.П.Данилов. *Журн. неорг. химии*, **47** (2002), в печати
57. J.-X.Mi, Y.-X.Huang, S.-Y.Mao, X.-D.Huang, Z.-B.Wei, Z.-L.Huang, J.-T.Zhao. *J. Solid State Chem.*, **157**, 213 (2001)
58. K.-H.Lii. *Inorg. Chem.*, **35**, 7440 (1996)
59. S.M.Stalder, A.P.Wilkinson. *J. Mater. Chem.*, **8**, 261 (1998)
60. K.-H.Lii, L.-S.Wu. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1577 (1994)
61. R.C.Haushalter, Z.W.Wang, M.E.Thompson, J.Zubieta. *Inorg. Chim. Acta.*, **232**, 83 (1995)
62. R.C.Haushalter, Z.W.Wang, M.E.Thompson, J.Zubieta. *Inorg. Chem.*, **32**, 3700 (1993)
63. S.S.Dhingra, R.C.Haushalter. *J. Solid State Chem.*, **112**, 96 (1994)
64. N.Anisimova, N.Chudinova, R.Horpe, M.Serafin. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **623**, 39 (1997)
65. S.Dick, U.Gossner, A.Weiss, C.Robl, G.Grossmann, G.Ohms, M.Mueller. *J. Solid State Chem.*, **132**, 47 (1997)
66. Z.Bircsak, W.T.A.Harrison. *Acta Crystallogr., Sect. C, Cryst. Struct. Commun.*, **54**, 1195 (1998)
67. I.Vencato, E.Mattievich, L.deF.Moreira, Y.P.Mascarenhas. *Acta Crystallogr., Sect. C, Cryst. Struct. Commun.*, **45**, 367 (1989)
68. О.В.Якубович. *Кристаллография*, **38**, 43 (1993)
69. M.P.Attfield, A.K.Cheetham, S.Natarajan. *Mater. Res. Bull.*, **35**, 1007, (2000)
70. A.Goni, L.Lezama, A.Espina, C.Trobajo, J.R.Garcia, T.Rojo. *J. Mater. Chem.*, **11**, 2315 (2001)
71. S.Ekambaram, C.Serre, G.Ferey, S.C.Sevov. *Chem. Mater.*, **12**, 444 (2000)
72. D.H.Olsen. *J. Phys. Chem.*, **74**, 2758 (1970)
73. D.Brodalla, R.Kniep. *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.*, **35**, 403 (1980)
74. W.P.Bosman, P.T.Beurskens, J.M.Smits, H.Behm, J.Mintjens, W.Meisel, J.C.Fuggle. *Acta Crystallogr., Sect. C, Cryst. Struct. Commun.*, **42**, 525 (1986)
75. N.Anisimova, N.Chudinova, M.Serafin. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **623**, 1708 (1997)
76. A.Mgaidi, H.Boughzala, A.Driss, R.Clerac, C.Coulon. *J. Solid State Chem.*, **144**, 163 (1999)
77. О.В.Якубович, М.С.Дадашов. *Кристаллография*, **33**, 848 (1988)
78. P.V.Moore, T.Araki. *Am. Miner.*, **64**, 587 (1979)
79. Г.В.Зиминая, И.Н.Смирнова, М.Ю.Горковенко, Ф.М.Спиридонов, Л.Н.Комиссарова, Н.И.Калоев. *Журн. неорг. химии*, **39**, 1567 (1994)
80. Г.В.Зиминая, И.Н.Смирнова, М.Ю.Горковенко, Ф.М.Спиридонов, Л.Н.Комиссарова. *Журн. неорг. химии*, **40**, 1578 (1995)
81. L.A.Groat, M.Raudsepp, F.C.Hawthorne, T.S.Ercit., B.L.Sheriff, J.S.Hartman. *Am. Miner.*, **75**, 992 (1990)
82. В.И.Симонов, Н.В.Белов. *Кристаллография*, **3**, 428 (1958)
83. Е.А.Генкина, Ю.К.Кабалов, Б.А.Максимов, О.К.Мельников. *Кристаллография*, **29**, 50 (1984)
84. S.Lathi. *Am. Miner.*, **70**, 849 (1985)
85. О.В.Якубович, М.А.Симонов, О.К.Мельников. *Кристаллография*, **29**, 484 (1984)
86. W.T.A.Harrison, M.L.F.Phillips, G.D.Stucky. *Chem. Mater.*, **7**, 1849 (1995)
87. J.-M.Le Meins, M.-P.Crosnier-Lopez, A.Hemon-Ribaud, G.Courbion. *J. Solid State Chem.*, **148**, 260 (1999)
88. О.В.Якубович, О.К.Мельников. *Кристаллография*, **41**, 663 (1996)
89. Н.С.Слободяник, П.Г.Нагорный, З.И.Корниенко, А.А.Капшук, В.В.Миткевич. *Журн. неорг. химии*, **34**, 2473 (1989)
90. О.В.Якубович, О.К.Мельников, В.С.Урусов. *Докл. АН СССР*, **342**, 615 (1995)
91. D.M.Poojary, A.Clearfield, V.A.Timofeeva, S.E.Sigaryov. *Solid State Ion.*, **73**, 75 (1994)
92. П.Г.Нагорный, А.А.Капшук, З.И.Корниенко, В.В.Миткевич, С.М.Третьяк. *Журн. неорг. химии*, **35**, 839 (1990)
93. Р.К.Расцветаева, Б.А.Максимов, В.А.Тимофеева. *Докл. АН*, **350**, 499 (1996)
94. А.М.Голубев, Б.А.Максимов, Н.Е.Клокова, О.К.Мельников, В.А.Тимофеева, Н.И.Сорокина, В.И.Симонов. *Кристаллография*, **34**, 1574 (1989)
95. V.Maximov, M.Sirota, S.Werner, H.Schulz. *Acta Crystallogr., Sect. B, Struct. Crystallogr.*, **55**, 259 (1999)
96. J.Arlt, M.Jansen, H.Klassen, G.Schimmel, G.Heymer. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **547**, 179 (1987)
97. M.Mathew, I.Mayer, B.Dickens, L.W.Schroeder. *J. Solid State Chem.*, **28**, 79 (1979)
98. M.Toumi, L.Smiri-Dogguy, A.Bulou. *J. Solid State Chem.*, **149**, 308 (2000)
99. I.Mayer, S.Cohen. *J. Solid State Chem.*, **48**, 17 (1983)
100. D.Zambon, M.El-Ghozzi, D.Avignat, N.Ben Said, I.Mansouri. *J. Chim. Phys.*, **88**, 1963 (1991)
101. О.Л.Словохотова, Г.Д.Илюшин, Н.С.Триодина, О.К.Мельников, Л.Н.Демьянец, Р.Г.Герр, В.Г.Цирельсон. *Журн. структ. химии*, **32**, 103 (1991)
102. О.В.Якубович, М.А.Симонов, Е.Н.Матвиенко, Н.В.Белов. *Докл. АН СССР*, **238**, 576 (1978)
103. F.Taulelle, T.Loiseau, J.Maquet, J.Livage, G.Férey. *J. Solid State Chem.*, **105**, 191 (1993)
104. G.Férey, T.Loiseau, P.Lacorre, F.Taulelle. *J. Solid State Chem.*, **105**, 179 (1993)
105. T.Loiseau, Y.Calage, P.Lacorre, G.Ferey. *J. Solid State Chem.*, **111**, 390 (1994)
106. T.Loiseau, C.Paulet, N.Simon, V.Munch, F.Taulelle, G.Ferey. *Chem. Mater.*, **12**, 1393 (2000)
107. R.Yu, D.Wang, T.Takei, H.Koizumi, N.Kumada, N.Kinomura. *J. Solid State Chem.*, **157**, 180 (2001)
108. W.Massa, O.V.Yakubovich, O.V.Karimova, L.N.Dem'yanets. *Acta Crystallogr., Sect. C, Cryst. Struct. Commun.*, **51**, 1246 (1995)
109. L.Yu, W.Pang. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, **12**, 1137 (1991)

110. M.G.Zhizhin, A.V.Olenev, F.M.Spiridonov, L.N.Komissarova, O.G.D'yachenko. *J. Solid State Chem.*, **157**, 8 (2001)
111. М.А.Стрелков, М.Г.Жижин, Ф.М.Спиридонов, А.П.Бобылев, Л.Н.Комиссарова. *Журн. неорг. химии*, **46**, 1629 (2001)
112. S.J.Kirkby, A.J.Lough, G.A.Ozin. *Z. Kristallogr.*, **210**, 956 (1995)
113. Е.Л.Белоконева, О.В.Якубович, В.Г.Цирельсон, В.С.Урусов. *Докл. АН СССР*, **310**, 1129 (1990)
114. Е.Л.Белоконева, О.Л.Словохотова, М.Ю.Антипин, В.Г.Цирельсон, Ю.Т.Стручков. *Докл. АН*, **322**, 520 (1992)
115. Н.С.Слободяник, П.Г.Нагорный, З.И.Корниенко, А.А.Капшук. *Журн. неорг. химии*, **36**, 1390 (1991)
116. G.D.Stucky, M.L.F.Phillips, T.E.Gier. *Chem. Mater.*, **1**, 492 (1989)
117. K.-H.Lii. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 815 (1996)
118. P.E.Machie, R.A.Young. *J. Appl. Crystallogr.*, **6**, 26 (1973)
119. M.Tachihante, D.Zambon, J.-C.Cousseins. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **33**, 713 (1996)
120. *Powder Diffraction File Card 42-1412, JCPDS*, International Center of Diffraction Data, Swartmore, PA
121. P.B.Moore. *Am. Miner.*, **57**, 397 (1972)
122. S.Dick, T.Zeiske. *J. Solid State Chem.*, **133**, 508 (1997)
123. P.Dunn. *Am. Miner.*, **69**, 374 (1984)
124. О.В.Якубович, М.С.Дадашов. *Кристаллография*, **37**, 1403 (1992)
125. M.Cavellec, D.Riou, G.Ferey. *Acta Crystallogr., Sect. C, Cryst. Struct. Commun.*, **50**, 1379 (1994)
126. D.Cozzupoli, O.Grubessi, A.Mottana, P.F.Zanazzi. *Miner. Petrol.*, **37**, 1 (1987)
127. J.A.Hriljac, C.P.Grey, A.K.Cheetham, P.D.VerNooy, C.C.Torardi. *J. Solid State Chem.*, **123**, 243 (1996)
128. V.Soghomonian, L.A.Meyer, R. C.Haushalter, J.Zubieta. *Inorg. Chim. Acta*, **275–276**, 122 (1998)
129. R.N.Devi, K.Vidyasagar. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3841 (1999)
130. J.Parise. *Acta Crystallogr., Sect. C, Cryst. Struct. Commun.*, **40**, 1641 (1984)
131. J.J.Pluth, J.V.Smith, J.M.Bennett, J.P.Cohen. *Acta Crystallogr., Sect. C, Cryst. Struct. Commun.*, **40**, 2008 (1984)
132. M.P.Attfield, R.E.Morris, I.Burshtein, C.F.Campana, A.K.Cheetham. *J. Solid State Chem.*, **118**, 412 (1995)
133. K.-H.Lii, S.-L.Wang. *J. Solid State Chem.*, **128**, 21 (1997)
134. M.A.G.Aranda, S.Bruque, J. P.Attfield, F.Palacio, R.B.Von Dreele. *J. Solid State Chem.*, **132**, 202 (1997)
135. А.А.Филаретов, М.Г.Жижин, Л.Н.Комиссарова, В.П.Данилов, В.В.Чернышев, В.И.Лазорык. *J. Solid State Chem.*, **166**, 262 (2002)
136. П.Г.Нагорный, А.А.Капшук, Н.В.Стусь, Н.С.Слободяник. *Кристаллография*, **35**, 634 (1990)
137. L.Fanfani, A.Nunzi, P.F.Zanazzi. *Miner. Mag.*, **37**, 598 (1970)
138. S.Dick, G.Grossmann, G.Ohms, M.Mueller. *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.*, **52**, 1447 (1997)
139. R.C.L.Mooney. *Acta Crystallogr.*, **20**, 526 (1966)
140. T.Loiseau, G.Ferey. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **31**, 575 (1994)
141. F.C.Hawthorne. *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.*, **31**, 121 (1983)
142. H.E.King, L. A.Mundi, K.G.Strohmaier, R.C.Haushalter. *J. Solid State Chem.*, **92**, 1 (1991)
143. A.Leclaire, M.M.Borel, A.Grandin, B.Raveau. *J. Solid State Chem.*, **108**, 177 (1994)
144. J.B.Parise. *Inorg. Chem.*, **24**, 4312 (1985)
145. М.С.Дадашов. Дис. канд. геол. минерал. наук. МГУ, Москва, 1986
146. P.B.Moore, T.Araki. *Am. Miner.*, **59**, 964 (1974)
147. P.B.Moore, T.Araki. *Am. Miner.*, **62**, 692 (1977)
148. H.Monma. *J. Catal.*, **75**, 200 (1982)
149. H.Owada, K.Yamashita, T.Umegaki, T.Kanazawa. *Solid State Ion.*, **35**, 401 (1989)
150. L.Hench. *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 1487 (1991)
151. A.Laghzizil, A.Bouhaouss, P.Barboux, R.Morineau J.Livage. *Solid State Ion.*, **67**, 137 (1993)
152. A.Laghzizil, S.El Hajjaji, A.Bouhaouss, M.Ferhat. *Solid State Ion.*, **126**, 245 (1999)
153. А.Н.Кириченко, С.Н.Бессонов, В.И.Юрченко, А.П.Бобылев, Л.Н.Комиссарова. *Неорг. материалы*, **35**, 877 (1999)
154. А.Н.Кириченко, Е.Н.Откидач, Ф.М.Спиридонов, В.Ф.Харсика, Л.Н.Комиссарова. *Журн. неорг. химии*, **44**, 1061 (1999)
155. В.Ф.Харсика, Л.Н.Комиссарова, А.Н.Кириченко, Э.Н.Муравьев, В.П.Орловский, А.П.Черняев. *Неорг. материалы*, **37**, 981 (2001)
156. В.Ф.Харсика, Л.Н.Комиссарова, А.Н.Кириченко, Э.Н.Муравьев, В.П.Орловский, А.П.Черняев. *Неорг. материалы*, **37**, 1130 (2001)
157. M.Ben Amara, M.Dabbabi. *Acta Crystallogr., Sect. C, Cryst. Struct. Commun.*, **43**, 616 (1987)
158. M.G.Zhizhin, F.M.Spiridonov, L.N.Komissarova, P.K.Dorhout. In *The 20th European Crystallographic Meeting (Book of Abstracts)*. Krakow, 2001. S8.M1.P2
159. A.K.Padhi, V.Manivannan, J.B.Goodenough. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 1518 (1998)
160. А.А.Филаретов, Л.Н.Комиссарова, В.П.Данилов. В кн. *XXXVIII Всероссийск. науч. конф. по проблемам математики, информатики, физики, химии и методам преподавания естественнонаучных дисциплин. (Тез. докл.)*. РУДН, Москва, 2002. С. 27
161. L.Beitane, T.Loiseau, G.Ferey. *Acta Crystallogr. Sect. C, Cryst. Struct. Commun.*, **58**, 103 (2002)

COMPLEX PHOSPHATES CONTAINING MONO- AND TRIVALENT CATIONS

L.N.Komissarova, M.G.Zhizhin, A.A.Filaretov

Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University

Leninskie Gory, 119992 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)932–8846

N.S.Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences

31, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)954–1279

Data on the synthesis, structure, thermal stability and some physical characteristics of complex phosphates containing M^I and M^{III} cations formed double phosphates upon partial $M^I \rightarrow H^+$ or $PO_4^{3-} \rightarrow X^{n-}$ ($X^{n-} = F^-, OH^-, EO_4^{2-}(VO_4^{3-}, MoO_4^{2-})$ and $S_2O_3^{2-}$) replacement are generalised. It is noted that the main factors in structure formation of the complex phosphates include the sizes and the ratio of the M^I and M^{III} cations. The prospects for the use of complex phosphates as multifunctional materials are discussed.

Bibliography — 161 references.

Received 24th April 2002