

УДК 546.831'832.4'161'185:548.75

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ФТОРОФOSFATOЦИРКОНАТОВ (ГАФНАТОВ)
ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДАМИ ИК СПЕКТРОСКОПИИ
И КРИСТАЛЛОМОРФОЛОГИИ****М.М. Годнева, О.А. Залкинд, А.Т. Беляевский***Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН, Апатиты*
E-mail: motov@chemy.kolasc.net.ru*Статья поступила 30 июня 2012 г.*

Впервые синтезированы фторофосфатоцирконаты (гафнаты) и оксо(гидроксо)фторофосфатонитратометаллаты калия, рубидия и цезия с мольными отношениями $\text{PO}_4^{3-}/\text{Zr}$, равными 2,0, 1,5, 1,0, 0,66, 0,5 и 0,33. Большинство из них образует либо мелкокристаллические, либо рентгеноаморфные частицы. Для характеристики использованы методы ИК спектроскопии и SEM. Для кристаллических соединений выявлены типы PO_4 -групп, характер связей фтора и воды. Установлено наличие тройных солей $\text{MeF}_4 \cdot \text{Rb}(\text{PO}_4)_{0,33} \cdot \text{RbNO}_3$ ($\text{Me} = \text{Zr}, \text{Hf}$), а также кристаллосольватов $\text{M}_3\text{Me}_3(\text{PO}_4)_5 \cdot 3\text{Hf}$. Слоистый облик кристаллов $\text{K}_3\text{Hf}_3(\text{PO}_4)_5 \cdot 3\text{Hf}$, $\text{RbHf}_2\text{PO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_3\text{Hf}_3(\text{PO}_4)_5 \cdot 3\text{Hf}$, $\text{CsHf}_2\text{PO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsHf}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsH}_2\text{Hf}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ дает основание полагать, что структура таких соединений слоистая в отличие от структуры тройных солей $\text{MeF}_4 \cdot \text{Rb}(\text{PO}_4)_{0,33} \cdot \text{RbNO}_3$.

Ключевые слова: фторофосфатоцирконаты, фторофосфатогафнаты, калий, рубидий, цезий, химические связи, слоистые кристаллы.

В последние годы ведется поиск новых сегнето- и пьезоэлектриков, лазерных, люминесцентных и других материалов, которые можно использовать в квантовой электронике и волоконной оптике, а также в качестве сорбентов, катализаторов и спецкерамики. К таким соединениям относятся фторофосфатометаллаты (ФФМе) и фторидфосфаты (ФФ). Структурным особенностям и физическим свойствам уделяется большое внимание. Предполагается, что сложные по аниону фосфаты будут обладать улучшенными свойствами (такими как сорбционная способность, люминесценция и др.) по сравнению с моноанионными фазами.

Изменение состава анионных частей сложных фосфатов позволяет варьировать размерные характеристики каркасных структур и межслоевых пространств в слоистых фазах и таким образом влиять на различные свойства, например, на ионную подвижность и ионообменные процессы [1]. С цирконием ранее были получены соединения с аминами, описываемые общими формулами $[\text{amH}_n]_{1/2}[\text{Zr}_2(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}$, где am — этилендиамин или метилэтилендиамин, $n = 2$, и другие [2], а также различные ФФМе со щелочными катионами [3—11].

Целью данного исследования является обобщение данных по синтезу полиядерных соединений циркония (гафния), содержащих одновременно фторидную и фосфатную группы, а также установление некоторых структурных характеристик путем анализа колебательных спектров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нами проведен синтез при комнатной температуре в системах $\text{MeO}(\text{NO}_3)_2\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—MF}(\text{HF})\text{—H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Zr, Hf; M} = \text{K, Rb, Cs}$) прямым осаждением из растворов по разрезам $\text{PO}_4^{3-}/\text{Me} = 0,5\text{—}3$, при содержании в исходных растворах 2—24 мас.% MeO_2 и мольных отношениях (м.о.) F/Me , равных 1—6. После выстаивания отделяли осадок, который промывали водой, а затем водой со спиртом и высушивали на воздухе. Индивидуальность фаз устанавливали кристаллооптическим методом с иммерсионными жидкостями, используя микроскоп Leica DM 2500 P. Рентгенограммы записывали на приборах ДРФ-2 или ДРОН-2 (графитовый монохроматор, CuK_α -излучение). Химическими методами по стандартным методикам определяли ионы F^- и NO_3^- . Содержание фтора устанавливали после двойной отгонки H_2SiF_6 потенциметрически, NO_3^- — методом Кьельдаля (относительная ошибка ~10 и ~5 % соответственно). Воду определяли методом ТГ или по убыли массы после выдерживания образцов при 250 °С. Содержание остальных компонентов (M^+ , Me(IV) , PO_4^{3-}) устанавливали рентгеноспектральным методом фундаментальных параметров на спектрометре Spectroscan МАКС-GV с относительной ошибкой ~5 %. Морфологические характеристики, отражающие трансформацию микроформ соединений в зависимости от их состава, исследовали с помощью растрового электронного микроскопа SEM LEO-420. ИК спектры в области 400—3800 см^{-1} записывали с помощью ИК—Фурье-спектрометра Nicolet 6700. Образцы готовили прессованием таблеток с KBr.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированы следующие кристаллические ФФМ: кислые $\text{M}_3\text{H}_3\text{Zr}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$ ($\text{M} = \text{K, Rb}$) (**I, II**), $\text{Rb}_3\text{H}_3\text{Hf}_3\text{F}_3(\text{PO}_4)_5$ (**III**), $\text{CsH}_2\text{Me}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**IV, V**), $\text{CsHZrF}_3\text{PO}_4$ (**VI**) и средние соли $\text{CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**VII**), $\text{MZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Rb, Cs}$) (**VIII, IX**), $\text{MHfF}_2\text{PO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (**X, XI**), $\text{CsMe}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**XII, XIII**), $\text{RbZr}_3\text{F}_4(\text{PO}_4)_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (**XIV**), $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{F}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ (**XV**), а также фторофосфатонитраты (ФФН) $\text{Rb}_2\text{MeF}_4(\text{PO}_4)_{0,33}\text{NO}_3$ (**XVI, XVII**), которые образуют крупные кристаллы кубической сингонии. Остальные из перечисленных мелкодисперсны (2—10 мкм). Мольное отношение $\text{PO}_4^{3-}/\text{Zr}$ в них равно 0,50, 1,00, 1,33, 1,50 и 1,66.

Кроме кристаллических выделены рентгеноаморфные соединения основного характера оксо(гидроксо)фторофосфатоцирконаты и оксо(гидроксо)фторофосфатонитратоцирконаты

— с калием $\text{K}_8\text{Zr}_8\text{O}_3\text{F}_{16}(\text{PO}_4)_4(\text{NO}_3)_6 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (**XVIII**), $\text{K}_2\text{Zr}_3\text{O}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**XIX**), $\text{K}_2\text{Zr}_6\text{OF}_6(\text{PO}_4)_4(\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**XX**);

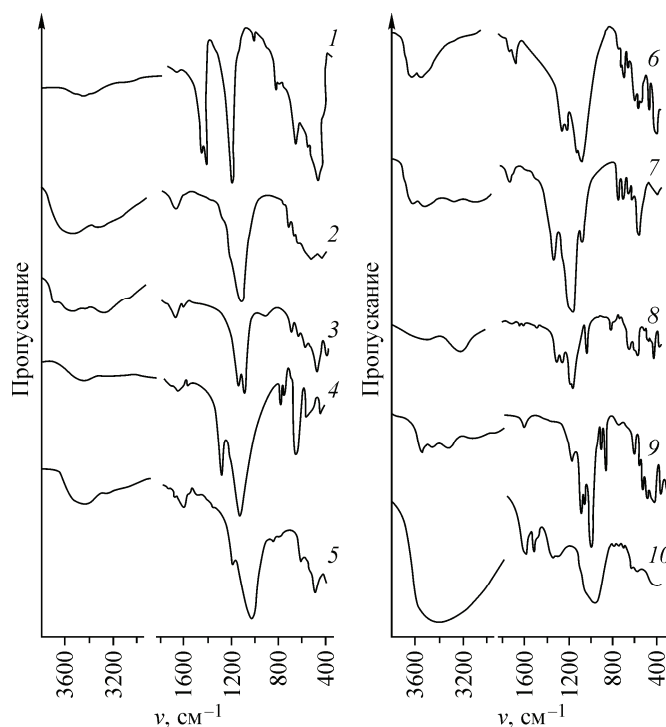
— с рубидием $\text{Rb}_2\text{Zr}_3\text{OF}_6(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**XXI**), $\text{RbZr}_3\text{OF}_3(\text{PO}_4)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**XXII**);

— с цезием $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{O}_2\text{F}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**XXIII**), $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{OF}_6(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**XXIV**) и $\text{Cs}_4\text{Zr}_{12}\text{O}_5\text{F}_{16} \cdot (\text{PO}_4)_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (**XXV**), а также оксо(гидроксо)фторидфосфатнитрат $\text{Zr}_3\text{OF}_3(\text{PO}_4)_2\text{NO}_3 \cdot (7\text{—}8)\text{H}_2\text{O}$ (**XXVI**). Имеется ряд соединений, образующихся в смеси фаз, поэтому их состав условен, и они здесь не рассмотрены. Для соединений с калием м.о. $\text{PO}_4^{3-}/\text{Zr}$ равно 0,5 и 0,66, с рубидием и цезием — 0,66. Условия получения ФФМе были представлены в работах для **I, II** [3, 5]; **III** [10]; **IV, V** [9, 11]; **VI** [9]; **VII** [7]; **VIII, IX** [5, 8]; **X, XI** [10, 11]; **XII, XIII** [9, 11]; **XIV** [5]; **XV** [7]; **XVI, XVII** [4, 10]; **XVIII—XX** [6]; **XXI, XXII** [4]; **XXIII—XXVI** [7].

Известна структура фосфатоцирконатов щелочных металлов $\text{MZr}_2(\text{PO}_4)_3$, состоящая из тетраэдров PO_4 и октаэдров ZrO_6 , связанных углами с образованием трехмерной сетки [12]. Фторофосфатные соединения типа $(\text{NH}_4)_x\text{K}_{4-x}[\text{Ti}_2\text{PO}_4\text{F}_9]$ состоят из анионных зигзагообразных цепей, образованных тетраэдрами PO_4 и октаэдрами TiO_2F_4 [13, 14]. Для других подобных соединений возможны октаэдры иного состава, также содержащие кислород и фтор. Тетраэдры и октаэдры в различном соотношении образуют кластеры, например $[\text{Ti}_{10}(\text{PO}_4)_4\text{F}_{44}]^{16-}$. В таких соединениях найдены мостиковые связи Ti—F—Ti .

Структура ФФМе методом РСА в настоящее время не изучена. Ее определение для многих соединений затруднено из-за малых размеров кристаллов. С целью установления состава и вы-

Рис. 1. Типы ИК спектров фторофосфатоцирконатов(гафнатов): XVI, XVII (1), VII (2), XII (3), II (4), XIV (5), IX (α) (6), V (7), VI (8), IX (β) (9), XXVI (10)



явления химических связей рассмотрены их ИК спектры. Для ФФМе XVI одиночная сильная узкая полоса при 1090 см^{-1} (рис. 1, спектр 1) свидетельствует о тетраэдрической симметрии PO_4 -группы, не искаженной координацией к цирконию и иону водорода, т.е. она ионно-уравновешена катионами щелочного металла [4]. Помимо не координированных к цирконию PO_4 -групп содержатся также не координированные NO_3 -группы, т.е. соединение следует рассматривать как тройную соль $3\text{ZrF}_4 \cdot \text{Rb}_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{RbNO}_3$.

Кислые соединения IV—VI имеют спектры, характерные для HPO_4 -группы (табл. 1). Однако, несмотря на то, что соединение II содержит водород, в спектре не отражены колебания $\nu(\text{P—OH})$, следовательно, в нем нет связей PO_4 -группы с водородом, который может быть связан только с фтором. Можно полагать, что изоструктурные кислые ФФМе I и II содержат PO_4 -группы, а не HPO_4^{2-} или H_2PO_4^- . Такие соединения могут быть представлены как кристаллосольваты $\text{M}_3\text{Me}_3(\text{PO}_4)_5 \cdot 3\text{HF}$.

Т а б л и ц а 1

Волновые числа (см^{-1}) максимумов полос поглощения в области $550\text{—}3800\text{ см}^{-1}$ и их отнесение [15—17]

Соединение	PO_4^{3-}				H_2O		Другие частоты
	ν_1	ν_3	ν_4	Тип	δ	ν	
XVI	—	1090	620	Монодентатный	—	—	1360, 1400
VII	—	1040	610, 660	Мостиковый	1630	3250, 3450	—
XII	—	1040, 1085	575, 630	То же	1630	3210, 3520, 3640	870
II	—	1030 с, 1200 у	620, 650	»	—	—	—
XIV	—	1025, 1190	610 у	Монодентатный	1620, 1690	3450	—
IX (α)	1000 о с	1050, 1140, 1180	580, 620 у, 640, 650 у	Циклический	1630, 1650 п	3480, 3580	—
IV, V	940	1000, 1060 п сл, 1210	600, 640		1630	3200, 3400, 3560	
VI	940 у	1060 с, 1080 п, 1150, 1200	540, 560		—	—	
IX (β)	930 у	1020, 1040 с, 1090, 1120, 1200	600, 620		1600 п, 1630	3300, 3450, 3550	
XXVI	—	1010 с ш, 1180 п.ш	630	Монодентатный	1630	3400 с ш	1385 у, 1560 у

Примечание. с — сильная, сл — слабая, у — узкая, ш — широкая, п — порожек, о — очень.

Волновые числа (см^{-1}) максимумов полос поглощения в области $320\text{—}550\text{ см}^{-1}$ и их отнесение [17]

Соединение	F		Другие частоты	Соединение	F		Другие частоты
	$\nu(\text{Zr—F})$	$\nu(\text{Zr—F—Zr})$			$\nu(\text{Zr—F})$	$\nu(\text{Zr—F—Zr})$	
XVI	495	—	560 пл	IX (α)	470 п, 480 у, 510	380 у	—
VII	530	—	—	V	460 п, 500	—	—
XII	515, 530 у сл	390, 415 сл	—	VI	480, 500 п, 540	360 сл п, 390 о сл, 410 сл	320 у, 370
II	510 с	410 у	—	IX (β)	480, 520 у	420	340, 550
XIV	500	—	—	XXVI	510 о сл	—	—

ИК спектры средних солей содержат хорошо разрешенные в области $800\text{—}1200\text{ см}^{-1}$ полосы PO_4 -групп, наличие которых подтверждает состав их продуктов прокаливания при $\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$. Для соединений **II**, **VII** и **XII** эти полосы примерно в 2 раза шире, чем в спектрах **XVI**, **XVII** (см. рис. 1), и расщеплены на две для **XII** и **II**, что, по-видимому, вызвано существованием двух типов PO_4 -групп, координированных к цирконию.

Для фторосульфатов циркония наличие двух полос поглощения $\nu_4(\text{SO}_4)$ свидетельствует о мостиковом характере SO_4 -групп, а трех — о циклическом, как показано нами ранее [17]. По аналогии сделано отнесение для PO_4 -групп. Средние ФФМе **VII**, **IX**, **XIII**, а также **I—III** содержат координированные PO_4 -группы, в том числе циклические и (или) мостиковые.

В области $400\text{—}550\text{ см}^{-1}$ проявляются колебания атомов фтора (табл. 2). Отнесение для Zr—F и Zr—F—Zr выполнено на основании данных для крупнокристаллических фтористых соединений с известной структурой [17]. Соединения **II**, **VI**, **X**, **XII** содержат мостиковые атомы фтора, из них **XII** и **II** — также фосфатные мостики; **VII** — только фосфатные мостики; **IV—VI** — вероятно, фосфатные мостики. Следовательно, все эти соединения являются би- или полиядерными. Для ФФМе **XIV**, **XVI**, **XVII** наличие мостиков не отмечено. Оксо(гидрокси)фосфаты четырехвалентных элементов по литературным данным представляют собой полимерные соединения [18]. В ИК спектрах ФФМе основного характера имеют место размытые широкие полосы, как, например, для **XXVI**, и метод ИК спектроскопии определения мостиковых связей неприемлем.

Все изучаемые ФФМе либо безводны, либо содержат кристаллизационную воду (для них не установлено вращательных колебаний в области $700\text{—}800\text{ см}^{-1}$, присущих координированной воде). Очень слабая полоса деформационных колебаний воды ($1600\text{—}1650\text{ см}^{-1}$) для **III**, **VI** и **XVI** подтверждает, что эти соединения безводны. При этом колебания в диапазоне $3000\text{—}3600\text{ см}^{-1}$ для последнего обусловлены $\nu(\text{OH})$ не воды, а гидрофосфата. Для гидратированных фосфатных соединений **IV**, **VII**, **XII**, помимо широкой полосы валентных колебаний $\nu(\text{OH})$, проявляются и полосы деформационных колебаний воды, которые в ИК спектре соединений **IX** и **XIV** представляют собой дублет, что позволяет полагать наличие в них двух видов воды.

По существованию цепочек для ряда соединений можно предположить, что ФФМе имеют цепочечную или слоистую структуру. Косвенно это подтверждает морфология кристаллов. В ИК спектре тройной соли нет полос, относящихся к мостиковым атомам. Ее кристаллы кубической сингонии. Кристаллы полиядерных соединений имеют слоисто-пластинчатую структуру (рис. 2).

Фаза **III** образует кристаллы чешуйчатой формы размером $\sim 80\text{—}240\text{ нм}$ (см. рис. 2, а). Ее ИК спектр свидетельствует о присутствии трехзамещенных фосфатных групп, координированных к гафнию. Он похож на спектр $\text{RbZr}_2(\text{PO}_4)_3$ в области колебаний PO_4 -групп $900\text{—}1200\text{ см}^{-1}$.

Фаза **X** (форма 1) под оптическим микроскопом имеет вид мельчайших зерен ($2,5\text{—}3,8\text{ мкм}$), состоящих из скоплений пластинчатого габитуса кристаллов в розетках примерно одинакового размера (см. рис. 2, б). Соединения циркония и гафния с рубидием изоструктурны **IX** [8].

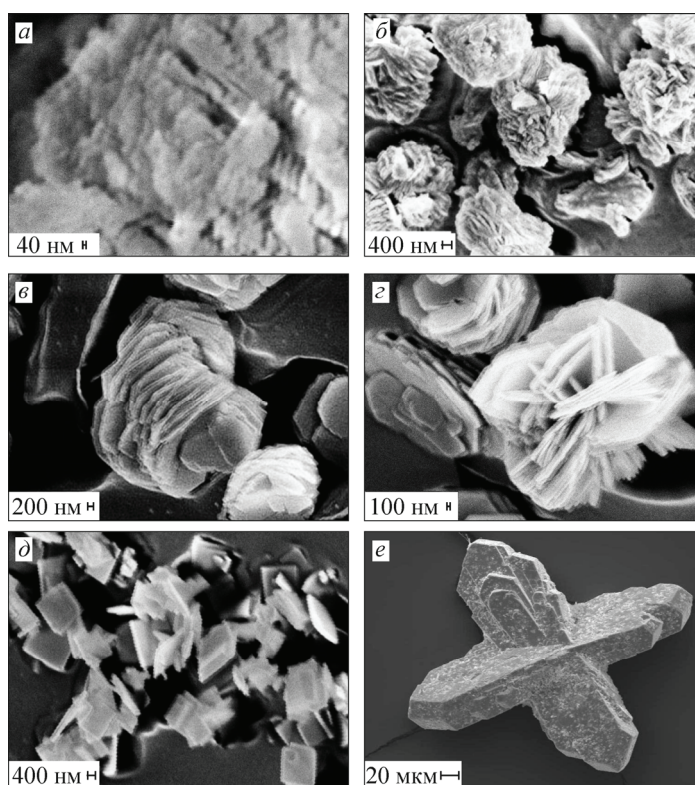


Рис. 2. SEM изображения кристаллов: III (а), X (б), XI (в, г), V (д), двойник VI (е)

ФФМ XI аналог как по составу, так и по морфологии кристаллов рубидиевому соединению формы 1 (см. рис. 2, б—г). Особенностью шестигранных блочных кристаллов является их слоистая микротекстура.

Соединение V кристаллизуется в виде тетрагональных пластинок (см. рис. 2, д). ФФМе III и XIII образуют кристаллы чешуйчатой формы.

Вследствие изоструктурности (по данным РФА) одинаковых по составу соединений циркония и гафния можно ожидать для них подобного вида кристаллов. Рассматриваемые слоистые ФФМе подразделяются на группы с табличками тетрагонального и гексагонального вида в зависимости от состава фторофосфатной части, но не характера щелочных катионов, которые находятся во внешней сфере комплексов (табл. 3). Средняя высота слоя для гексагональных табличек выше, чем для тетрагональных, так как они крупнее. Гексагональные таблички ФФМе X и XI собираются в розетки. Наибольшая строгость ориентации слоев наблюдается у ФФМе III и XIII. Соединения со слоистой структурой могут быть использованы для получения спецкерамики [19].

Как отмечали ранее, большинство фосфатных соединений с м.о. $\text{PO}_4^{3-}/\text{Zr} = 1,5$ были получены в безводном состоянии при высокой температуре [18]. Среди фосфатов четырехвалентных элементов известны соединения с м.о. $\text{PO}_4^{3-}/\text{Zr} = 2$. С таким отношением фторофосфаты не получены, но к этому виду могут быть отнесены I—III и VI, в которых часть PO_4 -групп замещена

Т а б л и ц а 3

Характеристика слоистых кристаллов

Соединение	Средняя высота слоя, нм	Средняя ширина слоя, нм	Форма кристаллов
X	200	Неопределена	Гексагональная
XI	209	4540	Гексагональная
III	79	460	Тетрагональная
V	150	1290	Тетрагональная
XIII	93	458	Тетрагональная

фтором. Фосфатные соединения такого вида обладают свойствами ионообменника, так как они могут быть переведены из формы H^+ в форму M^+ и обратно. Таким же свойством, по-видимому, должны обладать перечисленные фторофосфатные соединения. Известны фосфатные соединения с м.о. $PO_4^{3-}/Zr = 2,66, 3,0$ и $4,0$. Однако нет прямых доказательств, что эти соединения являются ортофосфатами [18]. ФФМе с такими м.о. не выделены.

Рассмотрение ИК спектров фторофосфатоцирконатов(гафнатов) позволило классифицировать их как новый тип соединений, представляющих интерес для неорганической химии, ФФМе могут быть перспективными материалами для прочного связывания высокотоксичных отходов, прежде всего ядерных, в экологически безопасные формы, твердыми электролитами, катализаторами и т.д. Продукты нагревания некоторых из них обладают рентгенолюминесцентными свойствами с интенсивностью свечения на уровне люминофоров. Соединения **IV** и **V** являются прекурсорами для получения фосфатометаллатов $CsMe_2(PO_4)_3$, образующихся при прокаливании.

В настоящей работе обобщен и дополнен материал по изучению фазообразования фторофосфатометаллатов, а также по их строению методами ИК спектроскопии и электронной микроскопии. Впервые синтезированы фторофосфатоцирконаты (гафнаты), оксо(гидроксо)фторофосфатометаллаты, оксо(гидроксо)фторофосфатонитратометаллаты калия, рубидия и цезия с м.о. PO_4^{3-}/Zr , равными $2,0, 1,5, 1,0, 0,66$ и $0,5$. Для кристаллических соединений методом ИК спектроскопии выявлены типы PO_4 -групп, характер связей фтора и воды. Установлено наличие тройных солей **XVI**, **XVII**, а также кристаллосольватов **I—III**. Пластинчато-слоистый характер кристаллов **I—V**, **VIII—XIII** дает основание полагать, что и структура таких соединений слоистая в отличие от структуры тройных солей **XVI**, **XVII**.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Комисарова Л.Н., Жижин М.Г., Филаретов А.А. // Успехи химии. – 2002. – **71**, № 8. – С. 707.
2. Wloka M., Troyanov S.I., Kemnitz E. // J. Solid State Chem. – 1998. – **135**, N 2. – P. 293.
3. Годнева М.М., Мотов Д.Л., Кузнецов В.Я. // Журн. неорганической химии. – 2008. – **53**, № 10. – С. 1770.
4. Годнева М.М., Кузнецов В.Я., Мотов Д.Л. и др. // Журн. неорганической химии. – 2009. – **54**, № 12. – С. 2086.
5. Годнева М.М., Мотов Д.Л., Борозновская Н.Н., Кузнецов В.Я. // Журн. неорганической химии. – 2010. – **55**, № 12. – С. 1957.
6. Годнева М.М., Мотов Д.Л., Залкинд О.А. // Журн. неорганической химии. – 2011. – **56**, № 1. – С. 13.
7. Годнева М.М., Мотов Д.Л., Рыськина М.П. // Журн. неорганической химии. – 2011. – **56**, № 9. – С. 1435.
8. Годнева М.М., Мотов Д.Л., Кузнецов В.Я., Щур Т.Е. // Журн. неорганической химии. – 2012. – **57**, № 4. – С. 554.
9. Годнева М.М., Мотов Д.Л., Рыськина М.П., Пахомовский Я.А. // Журн. неорганической химии. – 2012. – **57**, № 7. – С. 1107.
10. Годнева М.М., Михайлова Н.Л. // Журн. неорганической химии. – 2012. – **57**, № 6. – С. 949.
11. Годнева М.М., Беляевский А.Т., Залкинд О.А. // Журн. неорганической химии. – 2012. – **57**, № 12. – С. 1709.
12. Lenain G.E., McKinsty H.A., Alamo J., Agrawal D.K. // J. Mater. Sci. – 1987. – N 22. – P. 17.
13. Yang S., Li G., Blake A.J. et al. // Inorg. Chem. – 2008. – **47**, N 5. – P. 1414.
14. Yang S., Li G., Li L. et al. // Inorg. Chem. – 2007. – **46**, N 26. – P. 11431.
15. Печковский В.В., Мельникова Р.Я., Дзюба Е.Д. и др. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Ортофосфаты. – М.: Наука, 1981.
16. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Двойные моно- и дифосфаты. / В.В. Печковский, Н.Н. Чудинова, Р.Я. Мельникова и др. – М.: Наука, 1990.
17. Годнева М.М., Никитина С.Д., Мотов Д.Л. и др. // Журн. неорганической химии. – 2001. – **46**, № 5. – С. 799.
18. Фосфаты четырехвалентных элементов / Ред. И.В. Тананаев. – М.: Наука, 1972.
19. Акчурин М.Ш., Гайнутдинов Р.В., Гарибин Е.А. и др. // Перспективные материалы. – 2010. – № 5. – С. 5.