

17-14

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н. С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

ПАЛКИНА Капитолина Капитоновна

УДК 548.736

КРИСТАЛЛОХИМИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФОСФАТОВ
ТРЕХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

02.00.01 - неорганическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва - 1988

Работа выполнена в Ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова АН СССР.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, чл.-корр. АН СССР

Кузнецов Н.Т.,

доктор физ.-мат. наук

Смолин Ю.И.,

доктор химических наук

Елисеев А.А.

Ведущее предприятие: Институт общей и неорганической химии
АН СССР.

Защита состоится 2.11. 1988 г. в 11⁰⁰ часов на заседании
специализированного совета Д.002.37.01 при Институте общей и неор-
ганической химии им. Н.С.Курнакова АН СССР по адресу:
117907 Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической
литературы АН СССР.

Автореферат разослан 14 сентября 1988 г.

Ученый секретарь специа-
лизированного совета,
кандидат химических наук


М.А. Глушкова

Актуальность темы. Исследование в области кристаллохимии конденсированных фосфатов является одним из важных направлений в химии неорганических полимеров, открывающим широкие перспективы в теоретическом и прикладном аспектах. В частности, это решение таких фундаментальных проблем химии конденсированных фосфатов, как выявление роли катиона в формировании анионного радикала, с одной стороны, и влияния степени конденсации аниона на расположение катионов друг относительно друга, с другой стороны. Выявление структурных закономерностей при различных сочетаниях катионов в сложных фосфатах дает возможность прогнозировать свойства соединений с целью поиска новых фосфатных материалов с заданными свойствами и рекомендовать их для синтеза. Особый интерес для практического применения представляют фосфаты трехвалентных металлов. Например, кристаллы конденсированных фосфатов РЗЭ и стекла характеризуются высоким квантовым выходом люминесценции и используются в миниатюрных лазерных устройствах. Фосфаты таких трехвалентных металлов, как Al, Cr, Fe, Ga, применяются в качестве высокотемпературных связок и адсорбентов. Интерес к исследованию фосфатов трехвалентных металлов вызван также тем, что почти половина всех металлов проявляет степень окисления +3 и поэтому изучение их кристаллохимии представляет несомненный интерес для неорганической химии.

Цель работы. На основе структурного анализа соединений различных классов конденсированных фосфатов трехвалентных металлов решение одного из основных вопросов химии конденсированных фосфатов - предсказания возможности образования полимерных анионов с цепочечным или циклическим строением, а также установление корреляции структурных характеристик и люминесцентных свойств с целью поиска новых эффективных лазерных материалов.

Для решения указанных проблем были рассмотрены следующие аспекты атомного строения кристаллов конденсированных фосфатов.

1. Изменение формы полимерных анионов в соединениях простых, кислых и двойных фосфатов трехвалентных и щелочных металлов в зависимости от:

- а) размера катиона M^{3+} (Ln, Bi, V, Ga, Al);
- б) размера катиона M^+ (Li, Na, K, Rb, NH₄, Cs, Tl);
- в) соотношения размеров катионов M^+ и M^{3+} ;
- г) наличия водородной связи.

2. Зависимость степени связанности катионных полиэдров от степени конденсации анионного радикала и характерных для трехвалентных металлов координационных чисел.

3. Влияние структурных особенностей кристаллов двойных конденсированных фосфатов РЭЭ и щелочных металлов (собственная симметрия координационных полиэдров, степень их связанности, кратчайшие расстояния $L_n - L_n$, $L_n = \theta$) на излучательную способность катиона L_n^{3+} .

4. Зависимость длины связи P - P в гипофосфатах РЭЭ от размера катиона L_n^{3+} .

Научная новизна работы. На основании экспериментального исследования более 50 структур фосфатов трехвалентных металлов с различными формами анионов установлена взаимосвязь строения полимерных анионов и степени связанности катионных полиэдров.

Найден неизвестный ранее количественный критерий возможности образования анионов в форме цепочек или циклов в зависимости от размеров катионов.

Выявлена роль мостиковых атомов кислорода, входящих в координацию щелочного металла, в образовании циклических анионов.

В результате экспериментальных исследований, анализа симметрии координационных полиэдров катионов $L_n O_n$ и их взаиморасположения в соединениях двойных конденсированных фосфатов

PЗЭ и щелочных металлов, найдена взаимосвязь структурных особенностей и люминесцентных свойств.

Установлена зависимость длины связи P - P от размера катиона в новом классе соединений -- гипофосфатах PЗЭ, где фосфор проявляет степень окисления +4.

Полученные результаты и выдвигаемые на их основе положения дают возможность рассматривать изучение основных закономерностей строения исследуемого класса соединений как новое научное направление в неорганической химии: кристаллохимия конденсированных фосфатов трехвалентных металлов (зависимость формы полимерных анионов от строения и степени связанности подгрупп катионов).

Практическая ценность работы. В результате детального систематического исследования структурных особенностей кристаллов двойных конденсированных фосфатов PЗЭ и щелочных металлов и их люминесцентных характеристик установлено, что указанный класс соединений перспективен для использования в квантовой микроэлектронике. Полученные результаты являются структурным вкладом в комплексное исследование по созданию материалов для квантовой микроэлектроники на основе конденсированных фосфатов PЗЭ.

Определение структур октациклофосфатов $K_2Ga_2P_8O_{24}$, содержащих широкие пустые каналы, свидетельствует о перспективности данного типа соединений в качестве возможных адсорбентов для разделения низкомолекулярных газовых смесей.

Основные результаты работы включены в учебные курсы лекций по кристаллохимии, а также вошли в главу монографии "Соединения редкоземельных элементов" (издательства "Наука", 1983 г.).

Апробация работы. По теме диссертации опубликовано 50 работ в центральных научных изданиях (Доклады АН СССР, Известия АН СССР, серия Неорганические материалы, Журнал неорганической химии,

Координационная химия; Acta Crystallographica) и тезисах конференций, получено заключение о полезности применения октаметафосфата калия и галлия в качестве катализатора. Материалы диссертации докладывались на совещаниях по фосфатам (Минск 1976 г., Ленинград 1981 г., Тбилиси 1983 г., Алма-Ата 1984 г.), на международных конгрессах по химии фосфора (Халле 1979 г.) и по кристаллографии (Варшава 1978 г.), на интернациональных микросимпозиумах по химии фосфора (Берлин 1977, 1982, 1984 г.г., Москва 1978, 1983, 1985 г.г.), на I и III Всесоюзных совещаниях по неорганической кристаллохимии (Звенигород 1977 г., Новосибирск 1983 г.), на XI и XII Менделеевских съездах (Алма-Ата 1975 г., Баку 1981 г.), на отчетных сессиях Научного Совета "Физико-химические основы получения новых жаростойких неорганических материалов (Черноголовка 1979 г., Паланга 1985 г.), а также на ежегодных конференциях ИОНХ АН СССР (1972-1985 г.г.).

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы.

Экспериментальная часть содержит четыре главы. В главе I описана методика, по которой проводилось исследование структуры кристаллов. Во второй главе представлено строение простых конденсированных фосфатов трехвалентных металлов, в главе III - строение кислых конденсированных фосфатов и гипофосфатов РЗЭ. В главе IV дано описание строения соединений самого большого и наиболее полно исследованного класса соединений - двойных поли- и циклофосфатов трехвалентных и щелочных металлов.

Обсуждение результатов содержит также четыре главы. В главе I рассматривается вопрос взаимного влияния степени связанности координационных полиэдров катионов и степени конденсации анионного радикала в фосфатах трехвалентных металлов.

В главе II обсуждается зависимость формы фосфоркислородного аниона от соотношения размеров катионов трехвалентного и щелочного металлов в соединениях типа $M^I M^{III} (PO_3)_4$, а также от присутствия водородной связи в кислых полифосфатах. На основании анализа атомного строения соединений указанного типа выводится количественный критерий вероятности образования сложных цепочек и циклов, рассматривается характерное для данных соединений явление полиморфизма.

В главе III рассматривается природа химической связи в фосфоркислородном тетраэдре и гипофосфатном анионе $(P_2O_6)^{4-}$. Обсуждается зависимость длины связи P-O в PO_4 -тетраэдре от суммы усилий связи, которую получают атомы кислорода, и от влияния стерических факторов в решетке кристалла.

В главе IV рассматриваются вопросы корреляции структурных характеристик и люминесцентных свойств, а также адсорбционной способности соединений фосфатов трехвалентных металлов.

Объекты исследования. Рассмотрение закономерностей атомного строения проводилось на основании результатов экспериментальных исследований соединений конденсированных фосфатов трехвалентных металлов ($M^{III} = \text{Lu}, \text{V}^I, \text{Ga}, \text{Al}, \text{V}, \text{Fe}$), в которых конденсация фосфоркислородных анионов осуществляется как с помощью мостиковых атомов кислорода (олиго-, поли-, цикло-, ультрафосфаты), так и непосредственно через связь фосфор - фосфор (гипофосфаты).

Особый интерес проявлялся к соединениям двойных конденсированных фосфатов трехвалентных и щелочных металлов ($M^{III} = \text{Lu}, \text{V}^I, \text{Ga}, \text{Al}$; $M^I = \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4, \text{Cs}, \text{Cl}$), где можно было ожидать:

I) проявления люминесцентных свойств, когда в качестве трехвалентного металла выступает $P3d$;

2) возможности образования больших циклических анионов, через которые проходят широкие пустые каналы, что обуславливает вероятность проявления адсорбционных свойств.

В ряде случаев проводилось рентгеноструктурное исследование заведомо изоструктурных соединений двойных конденсированных фосфатов с целью выявления тонких структурных изменений, вызванных заменой трехвалентного или щелочного металла.

Большинство исследованных соединений синтезировано в лаборатории академика И.В.Тананаева (ИОНХ АН СССР) Н.Н.Чудиновой, А.В.Лавровым, Б.Ф.Джурицким, В.С.Мироновой, Т.Б.Кувшиновой, люминесцентные исследования проводились В.Б.Лощеновым.

Экспериментальные исследования

Исследования проводились методом рентгеноструктурного анализа, являющимся в настоящее время наиболее достоверным методом определения атомного строения вещества. Экспериментальный материал в виде трехмерных наборов интенсивностей, используемый для расшифровки структуры кристаллов, был получен на автоматических дифрактометрах " Хильгер - Уотс " и " Синтеко РЗ₁ ". Мотив структуры находился, в основном, методом тяжелого атома. Структура дифосфата ванадия $V_4(F_2O_7)_3$ решена прямым методом с применением программы "Multan ".

В таблице I представлен список исследованных соединений; указаны пространственная группа симметрии кристалла, объем элементарной ячейки, число формульных единиц, количество полученных отражений, факторы недостоверности. При расшифровке структур в ряде случаев возникали трудности, связанные в первую очередь с искажением интенсивности рефлексов из-за анизотропии поглощения и недостаточным объемом экспериментальных данных. В большинстве случаев, за исключением $Bi(PO_3)_3$ и $Vn(PO_3)_4$, анизотропия поглощения не учитывалась. Все это ухудшало качество результатов исслед-

Таблица I

Кристаллографические параметры исследованных соединений.

Соединение	Пространственная группа			Объём элементарной ячейки	Число формульных единиц			Количество атомов в элементарной ячейке			Примечание
	2	3	4		5	6	7				
LaPO_4	$P2_1/\mu$	306,6	4	667	0,049						
SmFS_4	$I4_1/aod$	2233,1	16	1902	0,096						
$\text{Pb}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_4$	$P4_1-2_1^2$	1493,8	4	1195	0,049						
$\text{Pr}_2\text{O}_6(\text{VO}_3)(\text{PO}_4)_2$	$P2_1/\mu$	1500,4	4							Изостр. $\text{Nd}_2\text{O}_6(\text{VO}_3)(\text{PO}_4)_2$	
$\text{Nd}_2\text{O}_6(\text{VO}_3)(\text{PO}_4)_2$	$P2_1/\mu$	1464,6	4	2632	0,098						
$\text{Nd}[\text{PO}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]_4$	$\overline{P1}$	1294,0	2	980	0,096						
$\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	Впа	1430,0	4							Изостр. $\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	
$\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	Впа	1519,0	4	1098	0,094						
$\text{УбН}_2(\text{P}_3\text{O}_{10})$	$A2$	371,8	2	732	0,068						
$\text{В}(\text{PO}_3)_3$	$P2_1/a$	679,7	4	1584	0,046					Эксперимент получен с использованием двойного кристалла	
$\text{ВхН}(\text{PO}_3)_4$	$P2_1/a$	909,6	4	3780	0,027						
$\text{ВхН}(\text{PO}_3)_4$	$\overline{P1}$	451,5	2	2256	0,040						
$\text{NdHPO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Впа	855,7	4	1770	0,025						

Продолжение таблицы I

I	2	3	4	5	6	7
БaN ₂ O ₆ ·4H ₂ O	Ромк	834,7	4	810	0,030	Изоструктурны III-кнд(PO ₃) ₄ определены параметры элементарных ячеек
БcP ₂ O ₆ ·4H ₂ O	Ромк	812,5	4	997	0,026	
УьНР ₂ O ₆ ·3H ₂ O	РЗП	793,0	4	1271	0,060	
ИгGa(PO ₃) ₄	Ромк	935,0	4	1508	0,033	
III-кнд(PO ₃) ₄	P2I	491,6	2	1700	0,054	
III-квI(PO ₃) ₄	P2I		2			
III-кСм(PO ₃) ₄	P2I		2			
III-кДу(PO ₃) ₄	P2I		2			
III-кИс(PO ₃) ₄	P2I		2			
А-кВир ₄ O ₁₂	B2/b	934,8	4	1200	0,056	
А-кНОР ₄ O ₁₂	B2/b		4	3100	0,041	
У-кУб(PO ₃) ₄	P2I/П	1013,4	4	2140	0,041	Изоструктурны К ₂ Са ₂ Р ₈ O ₂₄ определены параметры элементарных ячеек
К ₂ Са ₂ Р ₈ O ₂₄	A2/м	1041,2	2			
К ₂ Al ₂ Р ₈ O ₂₄	A2/м	1017,9	2			
К ₂ Fe ₂ Р ₈ O ₂₄	A2/м	1089,1	2			
GeH нн ₄ (PO ₃) ₅	Бб	1348,8	4	3500	0,060	

I	2	3	4	5	6	7
Y- $\text{RbNd}(\text{PO}_3)_4$	P_{21}/n	997,7	4	1858	0,035	
Y- $\text{RbHo}(\text{PO}_3)_4$	P_{21}/n	955,8	4	721	0,040	
Y- $\text{RbTm}(\text{PO}_3)_4$	P_{21}/n	943,4	4	2111	0,032	
B- $\text{RbSmP}_{0,12}$	$\text{C}_{2/c}$	989,0	4	1600	0,027	
Y- $\text{ThNd}(\text{PO}_3)_4$	P_{21}/n	1000,4	4	2052	0,034	
Y- $\text{CeNd}(\text{PO}_3)_4$	P_{21}/n	1029,0	4	2020	0,061	
Y- $\text{CeEr}(\text{PO}_3)_4$	P_{21}/n	964,0	4	2606	0,032	
YI- $\text{CeNd}(\text{PO}_3)_4$	P_{21}	577,5	2	2069	0,031	
YI- $\text{CePr}(\text{PO}_3)_4$	P_{21}	571,4	2	3463	0,034	
YI- $\text{CeTb}(\text{PO}_3)_4$	P_{21}	545,7	2	1900	0,061	
C- $\text{CePrP}_{0,12}$	$\text{I}\bar{4}3d$	3519,0	12			
C- $\text{CeNdP}_{0,12}$	$\text{I}\bar{4}3d$	3535,4	12	490	0,043	
$\text{Ce}_3\text{Ga}_3\text{P}_{12}\text{O}_{36}$	Pa_3	2987,4	12	800	0,09	
$\text{KAl}_2\text{H}_2(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_4\text{O}_{12})$	$\text{C}_{2/c}$	1687,5	4	570	0,049	
$\text{K}_2\text{Ni}_4(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$	$\text{C}_{2/c}$	2492,6	8	2664	0,058	
$\text{Pd}(\text{PO}_3)_2$	P_{6mm}	241,3	2	518	0,038	

Изоструктурно G-сандр. О. 2.
 Определены параметры элементов
 тарных ячеек.

1
 1
 1

Продолжение таблицы I

I	2	3	4	5	6	7
$P_4O_3S_6$	P_2/m	564,1	.2	1263	0,048	
$GdHF_{206} \cdot 4H_2O$	P_{bmn}	830,5	4	1138	0,029	
$DyHF_{206} \cdot 4H_2O$	P_{bmn}	818,7	4	1300	0,027	
$HoHF_{206} \cdot 4H_2O$	P_{bmn}	814,3	4	1576	0,026	
$ErPS_4$	$IA_1/свд$	2264,6	16	501	0,034	

дования.

Кристаллы полифосфата $V_1(PO_3)_3$ были получены только в виде двойников. Сбор данных интенсивностей в этом случае нарушался тем, что рефлексы от обеих ориентировок двойникового кристалла совпадали на слоевых линиях $hk0$, $hk9$, $hk18$. В главе I экспериментальной части подробно описана методика получения набора интенсивностей рефлексов от одного из кристаллов двойника, что позволило решить структуру.

Трудность в расшифровке структуры кристаллов часто была связана с неточным химическим составом соединений. При этом рентгеноструктурный анализ исполняет еще одну важную функцию - дает точный анализ состава исследуемого вещества.

Влияние степени связанности координационных полиэдров катионов на степень конденсации анионного радикала и его форму в фосфатах трехвалентных металлов.

Вопрос о влиянии катиона на степень конденсации фосфоркислородного анионного радикала в литературе практически не освещался, поскольку еще двадцать лет назад были известны структуры только ортофосфатов и нескольких соединений конденсированных фосфатов, в основном щелочных и щелочноземельных металлов. Более поздние обзорные работы советских и зарубежных ученых посвящены в большинстве случаев классификации фосфатов по аналогии с силикатами, т.е. в зависимости от степени конденсации аниона.

С целью выявления возможных ориентаций катионных полиэдров друг относительно друга, проведен анализ атомного строения кристаллов фосфатов трехвалентных металлов с различной степенью конденсации аниона. При этом учитывались следующие особенности:

I. Величина ионного радиуса трехвалентного металла и его

координационное число.

2. Наличие в соединениях компенсирующих заряд катионов M^+ (двойные конденсированные фосфаты) или протонов (кислые конденсированные фосфаты).

В ряду простых фосфатов крупных трехвалентных катионов (РЗЭ) с увеличением степени конденсации аниона уменьшается степень связанности катионных полиэдров. В ортофосфатах, где маленький фосфатный анион - один тетраэдр PO_4 имеет возможность в максимальном количестве окружить катион, степень связанности катионных полиэдров сильно меняется с изменением размера катиона и, естественно, его координационного числа. Полная связанность катионных полиэдров (каждый атом кислорода участвует в двух и даже трех координационных сферах катионов) характерна для металлов с координационными числами 9 ($LaPO_4$ - тип монацита) и 8. Для металлов с координационным числом 4 ($AlPO_4$) тетраэдры PO_4 распределяются в пространстве дискретно, не связываясь друг с другом.

С увеличением степени конденсации фосфоркислородного радикала степень связанности катионных полиэдров не меняется так сильно с изменением координационного числа у трехвалентного металла. Наблюдается либо частичная связанность полиэдров - цепочки из додекаэдров (в $La(PO_3)_3$), димеры из семивершинников, связанные общим ребром (в $Bi(PO_3)_3$, рис. I), либо дискретность распределения катионных полиэдров - в поли- и циклофосфатах трехвалентных металлов с координационным числом 6 и в ультрафосфатах = LaU_5O_{14} ; с координационным числом 8.

Обращает на себя внимание факт, что до сих пор не известна ни одной структуры простого олигофосфата с крупными трехвалентными катионами (например, РЗЭ). В экспериментальной части диссертации представлена только одна структура дифосфата ванадия -

$V_4(P_2O_7)_3$, где полиэдры в форме октаэдров распределяются в пространстве в виде димеров с общей гранью (рис.2).

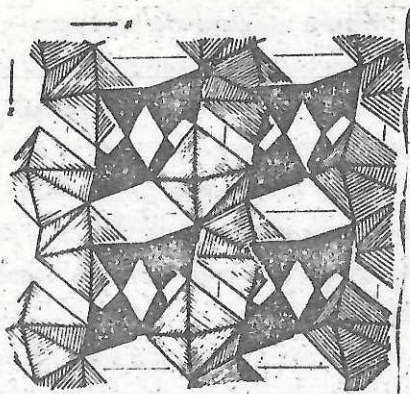


Рис.1. Общий вид структуры $V_4(PO_3)_3$.

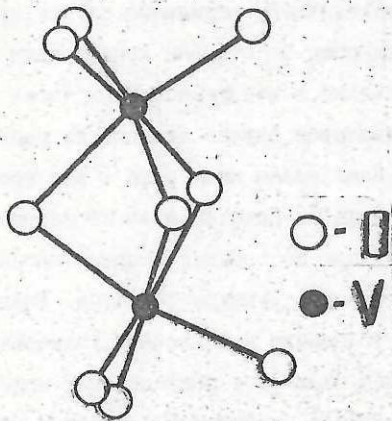


Рис.2. Строение димера V_2O_9 в структуре дифосфата ванадия.

В результате анализа атомного строения кристаллов простых конденсированных фосфатов трехвалентных металлов установлено:

1. Независимо от степени конденсации аниона, в координации катиона участвуют только концевые атомы кислорода.

2. В зависимости от степени конденсации анионного радикала изменяется число концевых атомов кислорода. Когда оно равно координационному числу, которого требует катион M^{3+} , полиэдры $M^{III}O_n$ распределяются в пространстве изолированно друг от друга. Когда число концевых атомов O меньше координационного числа, то появляется необходимость в ассоциации полиэдров $M^{III}O_n$. С увеличением дефицита концевых атомов кислорода, увеличивается степень связанности катионных полиэдров.

Учитывая тот факт, что во всех без исключения простых фосфатах трехвалентных металлов все концевые атомы кислорода участвуют в координации катиона, и, зная наиболее характерные их координационные числа, можно со структурных позиций объяснить трудность получения простых олигофосфатов в кристаллической форме. В таблице 2 представлены теоретически возможные случаи ассоциации полиэдров $M^{III}O_n$ в зависимости от степени конденсации олигомерного фосфоркислородного аниона и координационных чисел у металла M^{III} . Наиболее вероятным является случай ассоциации полиэдров общими ребрами (два мостиковых атома кислорода) или гранями (три мостиковых атома кислорода). Сочетание общих вершин и ребер, а также вершин и граней при ассоциации координационных полиэдров не встречается ни в одной структуре фосфатов. Благодаря своей громоздкости такая ассоциация не отвечает упаковочным требованиям решетки. Реализацию взаимного расположения полиэдров $M^{III}O_n$, где на каждый атом металла приходится 4,8 атома кислорода, трудно представить. Таким образом, очевидно, что вероятность получения олигофосфатов трехвалентных металлов в кристаллической форме мала.

Случаи ассоциации полимеров $M^{III}O_2$ в простых олигофосфатах трехвалентных металлов.

Число концевых атомов кислорода на один атом металла	Координационные числа							4
	10	9	8	7	6	6		
<p>Ортофосфат $M^{III}PO_4$</p> <p>4 : 1 = 4</p>								
<p>Дифосфат $M_2^{III}(P_2O_7)_3$</p> <p>2Г_{общ.} - 3зост. = 18_{конц.}</p> <p>18 : 4 = 4,5</p>								
<p>Трифосфат $M_3^{III}(P_3O_{10})_3$, 30-6=24_{конц.}</p> <p>24 : 5 = 4,8</p>								
<p>Тетрафосфат $M_4^{III}P_4O_{13}$</p> <p>13 - 3 = 10_{конц.}</p> <p>10 : 2 = 5</p>								

В двойных или кислых олигофосфатах число концевых атомов кислорода, приходящихся на атом металла M^{III} , увеличивается и появляется возможность реализации наиболее выгодной в стерическом отношении ассоциации катионных полиэдров (димеры с общим ребром) или их дискретности.

Для простых полифосфатов типа $M^{III}(PO_3)_3$ характерна как частичная связанность полиэдров (катион M^{3+} имеет координационное число больше шести), так и их изолированность (координационное число равно 6). Независимо от этого гибкая фосфоркислородная цепь легко приспособляется к катионам любого размера, и форма ее зависит в первую очередь от величины ионного радиуса катиона M^{3+} .

Для циклофосфатов, напротив, характерно только дискретное существование катионных полиэдров, поскольку циклический анион уже не обладает такой гибкостью, как цепочечный, и легче компонуется в решетке кристалла с изолированными катионными полиэдрами. По этой причине не существует простых циклофосфатов трехвалентных металлов с координационными числами больше шести.

В кислых полифосфатах $M^{III}(PO_3)_4$, где один из восьми концевых атомов кислорода образует OH-группу, семь других в состоянии обеспечить дискретное существование полиэдров $M^{III}O_7$. Образование в данной ситуации димеров $M_2^{III}O_{14}$ из восьмивершинников $M^{III}O_8$, связанных общим ребром, по-видимому, затруднено наличием водородных связей, которые уменьшают гибкость фосфоркислородных цепей.

Для всех без исключения двойных конденсированных фосфатов трехвалентных и щелочных металлов общей формулы $M^{III}M^I(PO_3)_4$ характерна изолированность катионных полиэдров $M^{III}O_n$ (при координационных числах 8, 7, 6), поскольку 8 концевых атомов кислорода способны реализовать эту возможность. Форма анионного радикала в

данном случае может быть разной: бесконечные цепочки различной формы, фосфоркислородные кольца с различным числом тетраэдров - 4, 8, 12.

Таким образом, анализ соединений конденсированных фосфатов показал, что степень связанности координационных полиэдров $M^{III}O_n$ зависит в первую очередь от величины ионных радиусов M^{3+} и их координационных чисел. Чем меньше размер катиона M^{3+} , тем меньше степень связанности катионных полиэдров, тем больше диапазон разнообразия формы аниона. При изолированности полиэдров $M^{III}O_n$ возможно существование цепочечных анионов, циклических, разветвленных, а также цепочек и циклов одновременно. Степень конденсации аниона сказывается на ориентации катионных полиэдров друг относительно друга. Так, анион PO_4 в ортофосфатах, благодаря своей подвижности допускает любую связанность катионных полиэдров, а также их дискретность. Громоздкий разветвленный анион в ультрафосфатах LaP_5O_{14} , обладая восемью концевыми атомами кислорода, навязывает катионам независимо от их размеров координационное число 8, что приводит к изолированности полиэдров LaO_8 .

Зависимость формы фосфатного аниона от соотношения размеров катионов M^{3+} и M^+ в двойных конденсированных фосфатах, а также от наличия водородной связи в кислых конденсированных фосфатах.

Изучение нового класса соединений - двойных поли- и циклофосфатов трехвалентных и щелочных металлов положило начало решению одного из фундаментальных вопросов кристаллохимии конденсированных фосфатов - в каких случаях может быть получен анион в форме бесконечной фосфоркислородной цепочки, а в каких - в форме цикла.

Для этого потребовалось исследование структур кристаллов соединений $M^I M^{III} (PO_3)_4$ (где M^I - Li, Na, K, Rb, NH₄, Cs, Tl; M^{III} - P, Fe, Bi, Ga, Al), чтобы можно было проследить изменение структур при постоянном M^{III} и изменяющемся M^I , и наоборот. При этом представляло также интерес исследование структур соединений изомерных ранее изученных. Особенно это касается соединений с различными трехвалентными металлами и одинаковыми одновалентными, т. е. в этом случае можно судить об изменениях длин связей и валентных углов, вызванных исключительно изменением природы катона M^{III} .

В таблице 3, представлены все соединения поли- и циклофосфатов трехвалентных и щелочных металлов, структуры которых исследованы. В таблице приняты следующие обозначения анионов: PO_3^- - Q, $P_4O_{12}^-$ - R, $P_3O_{10}^-$ - G, $P_8O_{24}^-$ - E, $P_{12}O_{36}^-$ - D.

Анализ структур соединений горизонтального ряда таблицы - $M^I Na (PO_3)_4$ показал, что с увеличением размера катона щелочного металла увеличивается период идентичности полифосфатной цепи и усложняется ее форма. В случае, когда M^I - Li, Na, K, цепочки имеют простую форму с период идентичности 4 PO_4^- -тетраэдра (рис. 3).

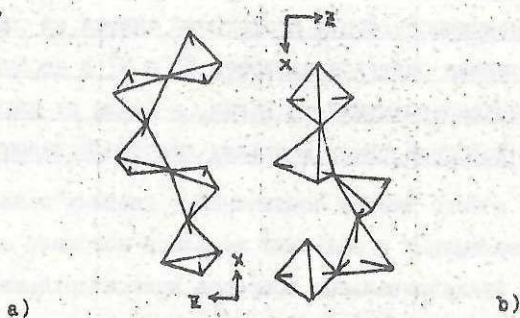


Рис. 3 Форма полифосфатной цепи в соединениях: а) $LiGa(PO_3)_4$, б) $KNd(PO_3)_4$.

Двойные конденсированные фосфаты трехвалентных и
щелочных металлов.

	Li	Na	K	NH ₄	Rb	Cs	Tl
La	I-LiLaQ ₄	II-NaLaQ ₄	III-KLaQ ₄				
Ce			II-KCeQ ₄	<u>NH₄CeHQ₅</u> (NH ₄) ₂ CeQ ₅			
Pr	I-LiPrQ ₄	II-NaPrQ ₄	III-KPrQ ₄	B-NH ₄ PrR		VI-CsPrQ ₄	
	I-LiNdQ ₄	II-NaNdQ ₄	III-KNdQ ₄	B-NH ₄ NdR	<u>IY-RbNdQ₄</u>	<u>IY-CsNdQ₄</u>	<u>IY-TlNdQ₄</u>
Nd			<u>A-KNdR</u>		<u>A-RbNdR</u>	<u>VI-CsNdQ₄</u>	<u>C-CsNdR</u>
Sm	I-LiSmQ ₄	II-NaSmQ ₄	III-KSmQ ₄				
			<u>A-KSmR</u>		<u>A-RbSmR</u>		
Eu	I-LiEuQ ₄	II-NaEuQ ₄	III-KEuQ ₄	<u>A-KEuR</u>			
Gd	I-LiGdQ ₄	II-NaGdQ ₄	III-KGdQ ₄				
			III-KTbR				
Tb	I-LiTbQ ₄	II-NaTbQ ₄	A-KTbR			<u>VI-CsTbQ₄</u>	
Dy	I-LiDyQ ₄	II-NaDyQ ₄	III-KDyQ ₄				
Ho	I-LiHoQ ₄	II-NaHoQ ₄	III-KHoQ ₄		<u>IY-RbHoQ₄</u>		
			<u>A-KHoR</u>				

Продолжение таблицы 3.

	Li	Na	K	NH ₄	Rb	Cs
	<u>I-LiErQ₄</u>		<u>III-KErQ₄</u>			
		<u>II-NaErQ₄</u>	<u>IV-KErQ₄</u>		<u>IV-RbErQ₄</u>	<u>IV-CsErQ₄</u>
Er			<u>VII-KErQ₄</u>			
			A-KErR			
Tm	<u>I-LiTmQ₄</u>		<u>Y-KTmQ₄</u>		<u>IV-RbTmQ₄</u>	
Yb	<u>I-LiYbQ₄</u>		<u>Y-KYbQ₄</u>			
Bi			<u>III-KBiQ₄</u>			
Ga	<u>LiGaQ₄</u>		<u>K₂Ga₂E</u>		<u>Rb₂Ga₂E</u>	<u>Cs₃Ga₃D</u>
V						<u>Cs₃V₃D</u>
Al			<u>K₂Al₂E</u>			
			<u>KAl₂H₂GR</u>	<u>NH₄Al₂H₂GR</u>	<u>RbAl₂H₂GR</u>	<u>CsAl₂H₂GR</u>
Fe			<u>KFe₂H₂GR</u>	<u>NH₄Fe₂H₂GR</u>	<u>RbFe₂H₂GR</u>	<u>CsFe₂H₂GR</u>

Структуры подчеркнутых соединений исследованы нами.

В соединениях со щелочными металлами Rb, Cs и Tl возрастает период идентичности цепей и степень их изогнутости (рис.4,5).

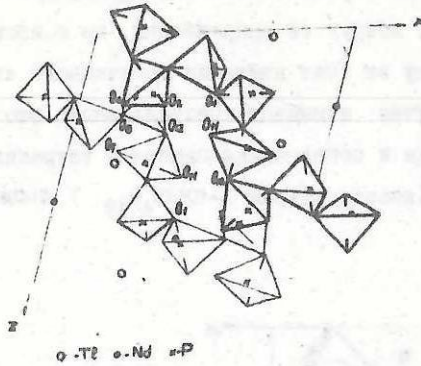


Рис.4. Форма полифосфатной цепи в двойном фосфате
I Y-TlNd(PO₃)₄

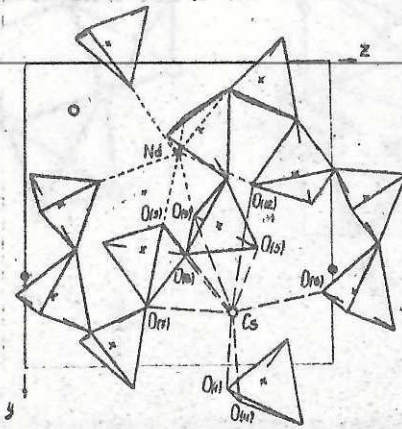


Рис.5. Полифосфатная цепь в структуре YI-CaNd(PO₃)₄

Это объясняется тем, что крупные катионы щелочных металлов включают в свою координацию как концевые, так и мостиковые атомы кислорода и, таким образом, меняют конфигурацию цепи не только за счет поворота вокруг её направления, но и изгибают цепочку, усложняя её форму за счет движения мостикового атома кислорода. В предельном случае, в момент кристаллизации это может привести к разрыву цепочки и образованию циклов - тетрациклофосфаты $A-RbNdP_4O_{12}$, (изоструктурен $A-KNdP_4O_{12}$), $C-CsNdP_4O_{12}$ (рис. 6).

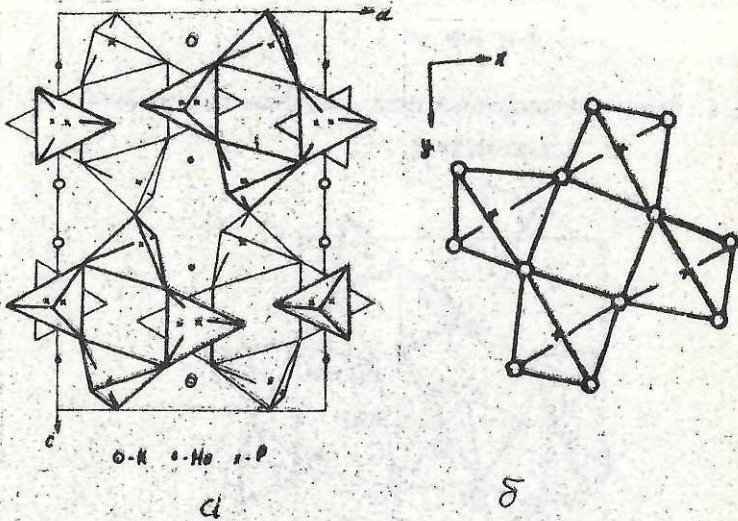


Рис. 6 Тетрациклы в структурах соединений:
а) $A-KNdP_4O_{12}$ ($A-RbNdP_4O_{12}$), б) $C-CsNdP_4O_{12}$.

При рассмотрении структур вертикального ряда таблицы (постоянный щелочной металл и изменяющийся трехвалентный), например $KM^{III}(PO_3)_4$, наблюдается та же закономерность - увеличение периода идентичности полифосфатной цепи за счет усложнения ее формы, появление циклов, увеличение структурных типов (полиморфизм), как и в горизонтальном ряду. Это происходит вследствие уменьшения отношения средних расстояний $(M^{III}-O)_{ср.} / (M^I-O)_{ср.}$, т.е. за счет фиктивного увеличения размера катиона щелочного металла. Когда данное отношение, обозначаемое буквой K , больше или равно 1, полифосфатные цепочки имеют простую форму с периодом идентичности 4, а циклического строения анионов в данном случае не наблюдается (ряды соединений $LiM^{III}(PO_3)_4$, $NaAl(PO_3)_4$). Но, начиная с ряда $KM^{III}(PO_3)_4$, число K уже везде значительно меньше единицы и, когда $K \leq 0,85$, появляется вероятность образования сложных цепочек и циклов, которая увеличивается с уменьшением числа K в пользу образования больших циклов. Например, при $K = 0,75$ в $G-O_4MgP_4O_{12}$ анион имеет форму тетрацикла, при $K=0,69$ в $K_2Ga_2P_8O_{24}$ - октациклы, в $Ga_3Ga_3P_{12}O_{36}$ при $K = 0,63$ - додекациклы (рис. 10, 14).

Нарушение плавного изменения чисел K горизонтального и вертикального рядов таблицы 4 соответствует соединениям, которые являются верхней или нижней границей существования определенного структурного типа.

При фиктивном увеличении размера катиона щелочного металла или относительном уменьшении размера катиона трехвалентного металла в соединениях вертикального ряда $KM^{III}(PO_3)_4$ проявляется действие мостиковых атомов кислорода на форму фосфоркислородного аниона. В этом случае также, как и в соединениях горизонтального ряда таблицы атомы $O_{мост.}$ включаются в координационную сферу металла M^I .

Отношение расстояний $(M^{III}-O)_{ср.} / (M^I-O)_{ср.}$, характеризующее соотношение размеров катионов M^{III} и M^I в структурах соединений состава $M^I M^{III} (PO_3)_4$.

АТОМ	Li	Na	K	NH_4	Rb	Tl	Cs
Ce	1,24	0,93	0,91 ^{-II} 0,84	0,82 [*] 0,83	0,79	0,79	0,78
Pr	1,22	0,91	0,83	0,83 ^{*B} 0,82	0,78	0,78	0,76 ^{*XI} 0,76
Nd	1,20 ^{*I}	0,92 ^{*II}	0,84 ^{*III}	0,81	0,77 ^{*IX}	0,77 ^{*IX}	0,76 ^{*IX}
	1,21	0,91	0,82		0,77 ^{*A} 0,78	0,78	0,75 ^{*XI} 0,77 ^{*C} 0,76
Sm	1,20	0,90	0,81	0,80	0,79 ^{*B} 0,77	0,77	0,75
Tb	1,19	0,88	0,80	0,79	0,76	0,76	0,74 ^{*XI} 0,74
Ho	1,17	0,87	0,80 ^{*A} 0,79	0,78	0,74 ^{*IX} 0,75	0,75	0,73
Er	1,17	0,87	0,75 ^{*IX} 0,78 ^{*XII} 0,79	0,78	0,75	0,75	0,73 ^{*IX} 0,73
Tm	1,16	0,86	0,79	0,78	0,74 ^{*IX} 0,74	0,74	0,72
Yb	1,13	0,84	0,77 ^{*X} 0,76	0,75	0,72	0,72	0,70
Y	1,00	0,74	0,67	0,66	0,63	0,63	0,60 [*] 0,61
Gd	0,99 [*]	0,72	0,66 [*] 0,65	0,65	0,62	0,62	0,60 [*] 0,60
	1,00						
Al	0,94	0,70	0,63	0,62	0,60	0,60	0,58

* - Значения чисел K, вычисленных из экспериментальных данных.
Справа от цифры обозначен структурный тип данного соединения.

Таким образом, можно считать, что все структурные изменения вызваны двумя причинами:

1. Увеличение размера катиона, щелочного металла.
2. Увеличение разницы размеров катионов трехвалентного и щелочного металлов (отношение $(M^{III}-O)_{ср.} / (M^I-O)_{ср.} = K$ уменьшается). В рядах соединений $RbM^{III}(PO_3)_4$, $CaK^{III}(PO_3)_4$, где K значительно меньше, чем в соединениях с более легкими щелочными металлами, в координации атомов Rb и Ca всегда участвуют мостиковые атомы кислорода. Полифосфатные цепочки всех структурных типов в данном случае имеют сложную форму. Например, в соединении (рис. 5) $YI-CaNd(PO_3)_4$ она имеет вид двух незамкнутых циклов, причем мостиковый атом кислорода, который их объединяет, участвует в координации атома Ca . Отчетливо виден эффект действия мостикового атома кислорода и двух концевых на форму цепи в соединении $YII-NiCe(PO_3)_5$. Они сдвигают цепь из десяти тетраэдров, образуя при этом две петли, каждая из которых имеет форму практически готового тетрацикла (рис. 7).

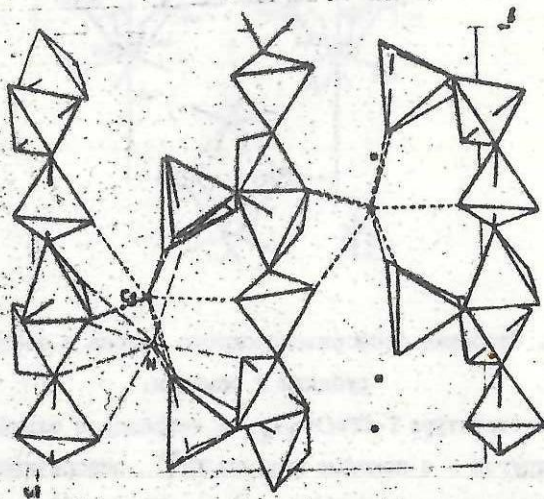


Рис. 7. Форма фосфоркислородной цепочки в соединении $YII-NiCe(PO_3)_5$.

Тетрациклофосфотное кольцо может быть реализовано незначительным поворотом двух тетраэдров PO_4 , лежащих в основании петли, что и происходит в процессе термического превращения.

В структурах тетрациклофосфатов $B-NH_4RbP_4O_{12}$ и $B-RbSmP_4O_{12}$ (рис. 8) тетрациклы располагаются также, как и петли в $CaNH_4N(PO_3)_5$ - один над другим, если рассматривать проекции вдоль осей второго порядка, а количество циклов на элементарную ячейку равно количеству петель в полифосфате $CaNH_4N(PO_3)_5$.

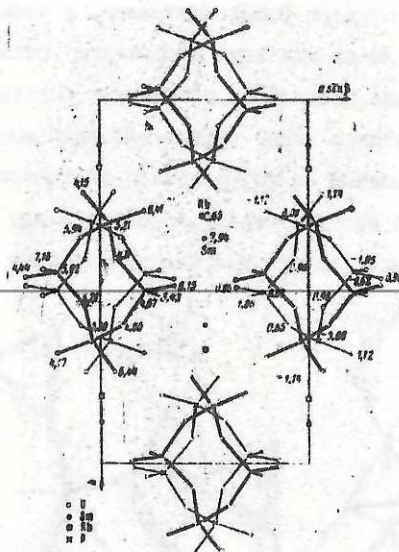


Рис. 8. Строение фосфоркислородного аниона в тетрациклофосфате рубидия и самария.

В структуре $Y-KUy(PO_3)_4$ 6 тетраэдров одной цепи и 2 тетраэдра другой - с помощью катиона Uy^{3+} поворачиваются друг к другу концевыми атомами кислорода. Катион K^+ , в координацию которого входит мостиковый атом кислорода, способствует дополни-

тельному изгибу анионной цепочки (рис.9). Это приводит к образованию "заготовок" для двух октаэдров, которые реализуются в структуре соединения $\text{KGa}(\text{PO}_3)_4$ ($\text{K}_2\text{Ga}_2\text{P}_8\text{O}_{24}$) с катионом M^{3+} меньшего ионного радиуса (рис.10).

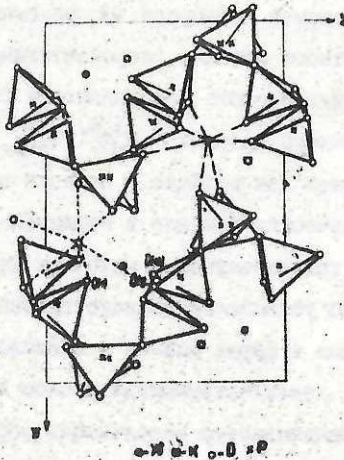


Рис.9. Проекция структуры $\text{Y-KuB}(\text{PO}_3)_4$ вдоль оси X.

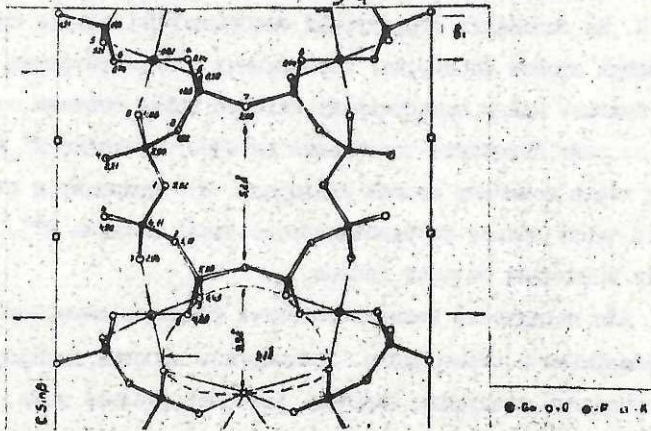


Рис.10. Строение октаэдра в структуре соединения $\text{K}_2\text{Ga}_2\text{P}_8\text{O}_{24}$.

Таким образом, можно предположить, что в момент кристаллизации важную роль в пользу образования циклов играет щелочной металл, включающий в свою координацию мостиковые атомы кислорода.

Принимая во внимание факт, что для конденсированных фосфатов с большими циклическими анионами (окта- и додекацикли) характерно наличие концевых атомов кислорода, не принимающих участия в координации трехвалентного металла, перспективными с точки зрения синтеза новых соединений этого типа являются системы с повышенным содержанием щелочного металла — $M_{II}^{I}M_{III}^{III}(PO_3)_{n+3}$.

Итак, мы представляем два подхода к решению вопроса о возможности появления циклических анионов в соединениях двойных конденсированных фосфатов трехвалентных и щелочных металлов.

I. Экспериментально установлен количественный критерий вероятности появления анионов в форме циклов в зависимости от соотношения размеров M^+ и M^{3+} , характеризующийся числом K . Причем с уменьшением числа K , увеличивается вероятность образования больших циклов. Это относится также и к двойным фосфатам металлов другой валентности — M^+ и M^{2+} , M^+ и M^{4+} .

II. На основании структурных особенностей (наличие свободных концевых атомов кислорода), проявляемых в циклофосфатах, содержащих большие циклы, представляют интерес новые составы соединений, где за счет повышения содержания щелочного металла M^+ увеличивается число концевых атомов кислорода. Это приводит, в случае, когда их число больше координационного числа катиона M^{3+} , к возможности появления больших циклов.

Для соединений конденсированных фосфатов характерно явление полиморфизма и изомерфизма. Полиморфизм простых полифосфатов можно объяснить следующим образом. Как было указано выше, длины связей и углы в фосфоркислородных тетраэдрах полифосфатной цепи изменяются в узком интервале, а углы $P-O-P$, напротив, могут коле-

баться в довольно широких пределах. При замене катиона, пусть даже с небольшой разницей значений ионных радиусов, возможны различные варианты конфигураций цепи за счет поворота вокруг направления цепочки. Благодаря гибкости угловой связи P-O-P полифосфатная цепь принимает ту конфигурацию, которую требует координации катиона и которая удовлетворяет основным упаковочным требованиям решетки кристалла. Это объясняет обилие структурных типов у высокополимерных фосфатов.

В двойных конденсированных фосфатах - $M^{I\text{III}}(\text{PO}_3)_4$ определяющим фактором является размер катиона, M^+ . Например, в рядах соединений $\text{LiIn}(\text{PO}_3)_4$ и $\text{NaIn}(\text{PO}_3)_4$ присутствие щелочных металлов, полиэдры которых сопрягаются с полиэдрами InO_4 в колонки и слои соответственно, оказывает стабилизирующее действие, сохраняя там по одному структурному типу.

Крупные щелочные металлы, включающие в свою координацию все концевые атомы кислорода, что приводит к сопряжению цепочек из катионных полиэдров в трехмерный каркас, уже не могут стабилизировать форму полифосфатных цепей и расстояний между ними на протяжении всего ряда $M^{I\text{III}}(\text{PO}_3)_4$. Вероятность изменения структуры при этом увеличивается.

О химической связи в $(\text{PO}_4)^{3-}$ -тетраэдре и в гипофосфатном анионе.

В соответствии с распределением кратностей связей в конденсированных фосфоркислородных анионах длины связей P-O_{конц.} в PO_4^- -тетраэдрах принимают следующие значения: в концевых группировках - 1,54 Å, в серединных группировках - 1,48 Å (поли- и циклофосфаты), в точках разветвления - 1,46 Å (ультрафосфаты). На основании равномерного распределения кратностей связей в PO_4^- -тетраэдрах в ортофосфатах, расстояния P-O должны быть равновеликими. Однако в ряде случаев наблюдается заметный разброс их

значений. Для конденсированных фосфатов также характерно отклонение значений длин связей от нормальных величин $R-O_{\text{мост.}}$ и $R-O_{\text{конц.}}$. Искажение длин связей $R-O$, а также изменение валентных углов в PO_4 -тетраэдрах в условиях реального кристалла зависят в основном от следующих факторов:

- 1) Суммы усилий связи, принимаемых атомом кислорода от катионов, что приводит к изменению порядка в $R-O$ связи;
- 2) изменения доли участия s -орбиталей в $R-O$ связи;
- 3) Силы отталкивания при взаимодействии атомов кислорода PO_4 -группы и стерических эффектов или упаковочных требований решетки кристалла.

Неравноценность атомов кислорода PO_4 -тетраэдра, участвующих в разном числе координационных сфер вокруг атомов металла, приводит к изменению длин связей $R-O$. Например, в $Cr_2Pb_3(PO_4)_4$ два атома кислорода, которые участвуют только в координации атомов Pb , имеют самые короткие связи $R-O=1,50 \text{ \AA}$, а атомы кислорода, входящие в координационную сферу атома Cr и дважды в координационную сферу атома Pb , характеризуются самыми большими длинами связей $R-O=1,56 \text{ \AA}$.

В кислом полифосфате $CaH_4N(PO_3)_5$ длины связей $R-O_{\text{мост.}}$ изменяются в пределах $1,511-1,624 \text{ \AA}$; $R-O_{\text{конц.}}$ - $1,430-1,512 \text{ \AA}$, что объясняется также разной суммой усилий связей, получаемых атомами кислорода. Однако в ряде случаев сходимость вычисленных по уравнению Бауэра (1) и полученных из структурных данных расстояний $R-O$ не вполне удовлетворительная.

$$k(R-O) = 1,32 + 0,11 [1,25 + R(O)M], \quad (1)$$

где $1,32$ и $0,11$ - эмпирические величины; $R(O)M$, $1,25$ - суммы усилий связей, получаемых атомом кислорода от атомов металла и атома фосфора соответственно.

В этих случаях о сильно искаженной конфигурации полиэдра XO_4 каждой связи следует приписывать свое индивидуальное значение усилки связи или порядка связи, используя уравнение Брауна и Фейнона:

$$s = S_0(R/R_0)^{-N}, \quad (2)$$

где s - усиление связи (порядок связи); R - длина связи, а константы S_0 , R_0 и N подобраны эмпирическим путем так, что сумма усилки связи вокруг катионов дает максимально близкое значение с валентностью катионов для большого количества структур окисных соединений.

2. Для ионов с различными лигандами $(PO_4)^{3-}$, $(PO_3F)^{2-}$, $(PO_2F_2)^{4-}$ наблюдается уменьшение длины связи P-O с увеличением количества атомов фтора в анионе - 1,54 Å; 1,509(3) Å; 1,457 Å соответственно. Это объясняется увеличением s -характера P-O связей. С увеличением доли s -состояния в связи P-O ее длина уменьшается без изменения кратности.

3. В ряде случаев изменение длины связи P-O вызвано стерическими эффектами и взаимодействием анион-анион. Это характерно для структур, в которых PO_4 -тетраэдры связаны общим ребром с полиэдром MO_8 . Выравнивание длин связей P-O_{мост.} = 1,579 Å и P-O_{конц.} = 1,571 Å в соединении $Na(PO_3)_3$ (структура исследована Хонгом) вызвано тем, что два концевых атома кислорода одного из тетраэдров PO_4 принадлежат двум различным общим ребрам в цепочке полиэдров NaO_8 . Увеличение длин связей P-O_{конц.} в PO_4 -тетраэдре ослабляет степень искажения катионной цепочки (рис. II).

Любое изменение длины связи P-O в PO_4 -тетраэдре объясняется не только простым механизмом "вытягивания", а вызвано также неравномерным перераспределением зарядов на атомах кислорода, следствием чего является изменение кратности связей P-O. Изменение кратностей связей сказывается на величине валентного угла P-O-P. В дифосфатах угол P-O-P меняется в пределах 123-180°, причем значе-

ние 180° характерно для соединений, где наблюдается равноценность концевых атомов кислорода (атомы кислорода получают от катионов одинаковые суммы усилий связи). На основании этого, линейное строение угловой связи P-O-P может иметь место, по-видимому, только в простых дифосфатах.

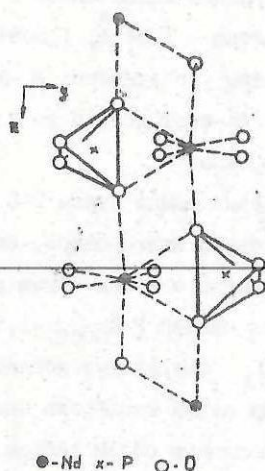


Рис. II. Ассоциация фосфоркислородных тетраэдров PC_4 с полиэдрами NdO_8 в структуре $Nd(PO_3)_3$.

Строение гипофосфатного аниона можно представить в виде дифосфатной группы, в которой отсутствует мостиковый атом кислорода и осуществляется непосредственная связь между атомами фосфора:



Рассматривалась зависимость длины связи P-P в кристаллах, содержащих различные катионы. На основании экспериментальных исследований кристаллов соединений кислых гипофосфатов $\text{P}^{\text{V}}\text{O}_5 - \text{LnHP}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ найдено, что с увеличением порядкового номера лантаноида длина связи P-P несколько увеличивается (рис. 12) — от 2,183(2) Å до 2,20(1) Å. Тенденция к увеличению расстояния P-P связана с ростом положительного заряда на атомах фосфора, в результате чего увеличивается кулоновская сила отталкивания между ними.

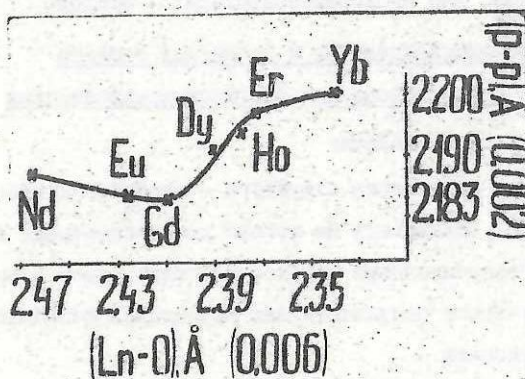


Рис. 12. Изменение длины связи P-P, Å в соединениях $\text{LnHP}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

У серусодержащих производных в группировке $(P_2S_6)^{4-}$ длины связей P-P меняются значительно больше с изменением катиона: чем меньше расстояние $M \dots S$, тем меньше длина связи P-P. У кислородных соединений взаимосвязь расстояний M-O и P-P обратная по сравнению с серусодержащими производными. Показано, что в анионе $(P_2X_6)^{4-}$ длина связи P-P в первую очередь зависит от X. При $X=S$ среднее значение расстояний P-P равно $2,221(4) \text{ \AA}$, при $X=O$ оно уменьшается до $2,187(5) \text{ \AA}$. Во-вторых, длина связи P-P для данного X зависит от его ближайшего окружения.

В анионе $(P_2S_6)^{4-}$ чем ближе катион подходит к атому серы, тем короче расстояние P-P, в $(P_2O_6)^{4-}$ - картина обратная - приближение катиона увеличивает длину связи P-P. Это можно объяснить тем, что на величину связи P-P влияют два фактора: доля S-состояния в связи и отталкивание положительно заряженных атомов фосфора. В случае серусодержащих производных основную роль играет, по-видимому, первый фактор, для кислородосодержащих - второй.

Зависимость люминесцентных и цеолитных свойств соединений конденсированных фосфатов трехвалентных металлов от их структуры.

Установление корреляции структура - свойство конденсированных фосфатов РЗЭ, обладающих не только люминесцентными свойствами, но и высокими генерационными характеристиками, дает возможность использовать полученные результаты для проведения направленного синтеза новых соединений.

Выявление структурных закономерностей, присущих ряду соединений двойных конденсированных фосфатов, было начато практически одновременно нами и американскими учеными. Исследования зарубежных ученых ограничивались соединениями неодима, в том числе $Na(PO_3)_3$, $LiNa(PO_3)_4$, NaF_5O_{14} , $K_3Na(PO_4)_2$, на основании чего амери-

канским ученым Хонгом была установлена зависимость вероятности концентрационного тушения от величины кратчайших расстояний $\text{Nd} - \text{Nd}$, а также влияния локальной симметрии в расположении атомов кислорода вокруг катиона Nd^{3+} на вероятность излучательных переходов с метастабильного уровня ионов Nd^{3+} . Однако, подробного анализа симметрии координационных полиэдров не проводилось. В частности, не рассматривался разброс значений длин связей $\text{Ln} - \text{O}$ в полиэдре как критерий отклонения от идеальной симметрии.

Анализ результатов структурного исследования класса соединений $\text{LnM}^{\text{I}}(\text{PO}_3)_4$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$) показал, что полиэдры LnO_n везде изолированы друг от друга, причем кратчайшие расстояния $\text{Ln} - \text{Ln}$ сильно изменяются: от $5,287 \text{ \AA}$ ($\text{Y-KuY}(\text{PO}_3)_4$) до $7,125 \text{ \AA}$ ($\text{C-CsNd}(\text{PO}_3)_{4,12}$). Наблюдается также тенденция к увеличению кратчайших длин связей $\text{Nd} - \text{O}$ в зависимости от двух факторов:

- 1) Увеличения размера катиона щелочного металла, причем для соединений неодима исключение представляет $\text{Ln}(\text{Nd}(\text{PO}_3)_4)$;
- 2) строения анионного радикала.

В соединениях с циклическими анионами длины связей $(\text{Ln}-\text{O})_{\text{min}}$ имеют большие значения, чем в соединениях с цепочечным строением аниона. Такая зависимость в конечном счете объясняется строением полиэдров LnO_n . Структуры кристаллов практически всех двойных полифосфатов имеют более низкую симметрию, чем структуры циклофосфатов. Степень искажения формы полиэдров различна для соединений с циклическим и цепочечным строением аниона (рис.13). Форма полиэдров в тетрациклофосфатах более симметрична, нежели в полифосфатах, что объясняется более высокой симметрией кристалла. Разброс значений длин связей $\text{Ln} - \text{O}$ в полиэдрах меньше (минимальное их значение меньше отличается от средних значений), чем в полифосфатах. Особенно заметно понижение симметрии полиэдров LnO_8 .

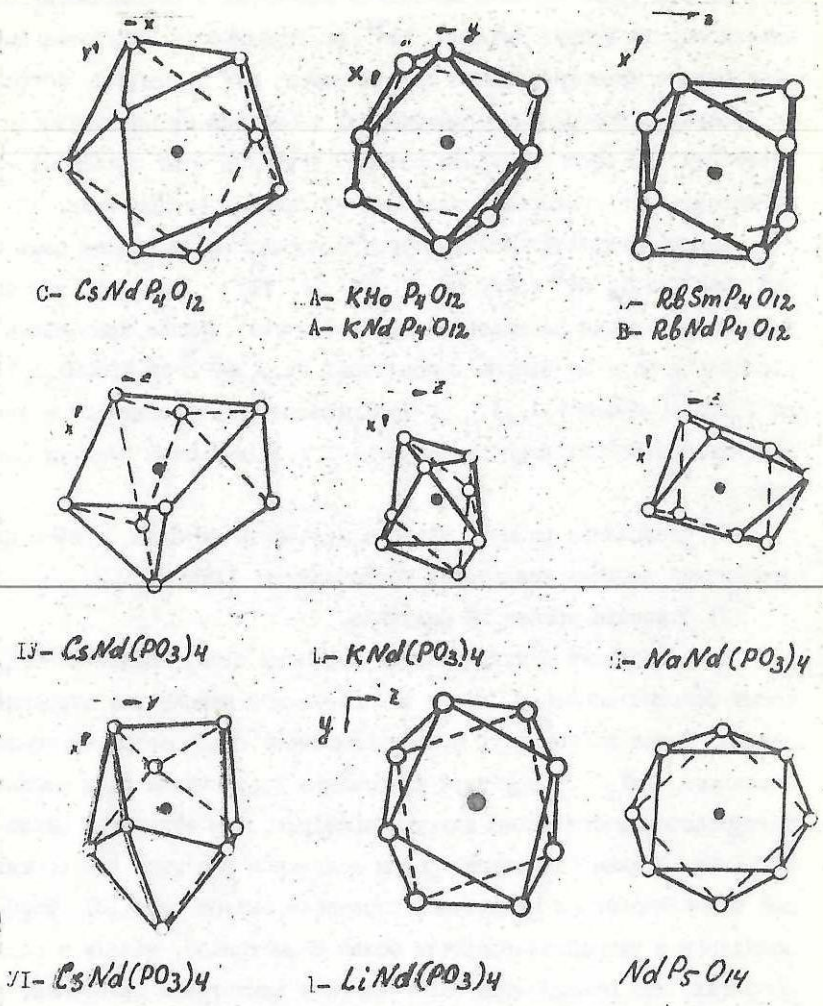


Рис.13. Координационные полимеры NdO_8 в двойных фосфатах РЭЗ и комплексных металлов состава $M^I Nd(PO_3)_4$ и в ультрафосфате NdP_5O_{14} .

при переходе от циклофосфатов к полифосфатам соединений с одинаковым составом, но различным строением аниона. Например, в $A-KNaP_4O_{12}$ полиэдр NaO_8 - слабо искаженная антипризма, в то время как в $III-KNa(PO_3)_4$ координационный полиэдр NaO_8 имеет форму сильно искаженной тетрагональной антипризмы. То же можно сказать и относительно соединений $C-CsNaP_4O_{12}$, $IV-CsNd(PO_3)_4$ и $VI-CsNa(PO_3)_4$. Время жизни флуоресценции ионов Na^{3+} у двойных циклофосфатов больше, чем у полифосфатов того же состава. Исключение составляет двойной тетрациклофосфат цезия и неодима. Это объясняется тем, что в структуре $C-CsNaP_4O_{12}$ 12 атомов Cs статистически распределяются в шестнадцатикратной позиции. Вакантные места в позиции могут, по-видимому, служить причиной тушения излучения, уменьшая его время жизни.

Наиболее эффективными высококонцентрационными материалами, которые могут быть использованы для низкороговых миниатюрных лазеров, являются кристаллы соединений конденсированных фосфатов неодима, характеризующиеся следующими структурными особенностями:

1. Полиэдры NaO_8 изолированы друг от друга, т.е. не имеют мостиковых атомов кислорода.

2. Кратчайшие расстояния $Nd - Nd$ имеют достаточно большие значения (около 6 Å и больше).

Обе эти особенности являются причиной понижения вероятности концентрационного тушения.

3. Длина связи $(Nd - O)_{min}$ имеет незначительное отклонение от средних значений длин связей $Nd - O$, т.е. имеет большое значение, в противном случае это способствует переносу электронного возбуждения, а ввиду наличия в реальных кристаллах тушащих центров уменьшает время жизни возбужденного состояния. Значения длины связи $(Nd - O)_{min}$ является также показателем степени искажения симметрии полиэдра NaO_8 .

4. Локальная симметрия атомов кислорода, окружающих активный ион Nd^{3+} , имеет некоторое отклонение от центра симметрии, что определяет возможность электрон-дипольных переходов между уровнями иона Nd^{3+} .

5. Координационные полиэдры NdO_8 имеют более симметричную форму в соединениях конденсированных фосфатов с циклическим строением аниона и более высокой общей симметрией кристалла.

В результате исследования структур соединений конденсированных фосфатов в ряде случаев обнаружено наличие пустых полостей и каналов, что характерно для соединений, обладающих цеолитными свойствами. Так, кристаллы двойных циклофосфатов типа $\text{M}_n^{\text{I}}\text{M}_n^{\text{III}}\text{P}_{4n}\text{O}_{12n}$ с большими циклами, через которые проходят каналы, предполагают наличие цеолитных свойств. Однако не всегда. В додекациклофосфатах $\text{Cs}_3\text{Ga}_3\text{P}_{12}\text{O}_{36}$ (рис. I4) внутри каналов, проходящих через двенадцатиленные кольца, располагаются атомы Ga.

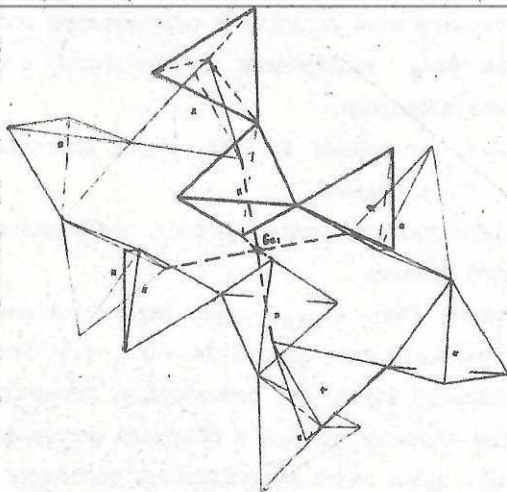
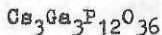


Рис. I4. Строение додекациклов в кристаллах соединения



Поскольку диаметр кольца для них велик, то, используя в своей координации 6 из 12 атомов кислорода, катион M^{3+} приближает их к себе, гофрирует кольцо и сужает его свободную полость.

В октаэдрических фосфатах $K_2M^{III}_2P_8O_{24}$ (M^{III} - Ga, Al, Fe) вдоль оси X проходит два типа пустых каналов, причем один из них имеет сечение $5,2 \text{ \AA}$ (рис.10), а вдоль оси Y проходит канал в форме эллипса (рис.15).

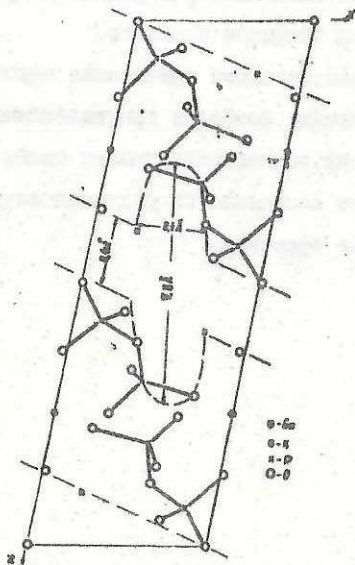


Рис.15 Проекция структуры $K_2Ga_2P_8O_{24}$ вдоль оси Y

Таким образом, в кристалле данного соединения имеется двумерная система, пересекающихся каналов как в цеолитах, алумосиликатные каналы которых построены из многочисленных колец, образующих каналы или окна между пустыми полостями. Рекомендованное нами соединение $K_2Ga_2P_8O_{24}$ испытывалось на каталитическую ак-

тивность сотрудниками МГУ А.А.Кубасовым и М.Г.Митиченко. В результате исследования было показано, что кристаллический образец $K_2Ga_2P_8O_{24}$ обладает достаточно высокой каталитической активностью в реакции дегидратирования *n*-бутилового спирта. Установлено, что продукты реакции - олефиновые углеводороды C_4 - прочно удерживались катализатором в условиях опыта. Результаты испытания дают основания полагать, что октациклофосфат $K_2Ga_2P_8O_{24}$ может быть использован как катализатор в реакциях органического синтеза при получении низших олефинов и диенов.

Возможность практического применения некоторых соединений двойник конденсированных фосфатов трехвалентных и щелочных металлов приводит к поиску зависимости данных свойств от атомного строения кристаллов, что позволило бы рекомендовать для синтеза новые, наиболее эффективные вещества.

ВЫВОДЫ

1. Впервые найден количественный критерий вероятности образования анионов в форме циклов в соединениях двойных конденсированных фосфатов трехвалентных и щелочных металлов, состоящий в том, что при относительном уменьшении размера катиона трехвалентного металла, выраженном отношением средних длин связей между атомами (трехвалентный металл - кислород и щелочной металл - кислород), растет вероятность образования больших анионных колец. Установлено, что мостиковые атомы кислорода, входящие в координацию щелочных металлов, искажают форму полифосфатной цепи. В момент кристаллизации это, вероятно, приводит к разрыву цепи и образованию циклов. В случае, когда размер катиона трехвалентного металла превосходит или соизмерим с размером катиона щелочного металла, не включающего в свою координацию мостиковых атомов кислорода, анион существует только в форме бесконечных цепочек простой формы и никогда не образует циклов.

2. В результате анализа атомного строения соединений двойных конденсированных фосфатов РЭЭ и щелочных металлов установлены характерные особенности: полиэдры LnO_n везде изолированы друг от друга, а расстояния между катионами $\text{Ln} - \text{Ln}$ имеют достаточно большие значения. Во всех соединениях этого типа обнаружено искажение локальной симметрии в расположении атомов кислорода относительно лантаноида. В случае соединений $\text{M}^{\text{I}}\text{Ln}(\text{PO}_3)_4$ указанные структурные особенности, а также большие расстояния $(\text{Na} - \text{Na})_{\text{min}}$ (больше 6 \AA) и $(\text{Na} - \text{O})_{\text{min}}$ объясняют увеличение вероятности излучательных переходов с метастабильного состояния ионов Na^{3+} , уменьшение вероятности безизлучательных переходов и увеличение квантового выхода люминесценции кристалла.

3. Установлена зависимость значений кратчайших расстояний $\text{Ln} - \text{Ln}$ от размера катионов. С увеличением ионных радиусов катионов

увеличиваются расстояния $(Ln - Ln)_{\min}$ от $5,287 \text{ \AA}$ в $Y-KuY(PO_3)_4$ до $7,125 \text{ \AA}$ в $CsNdP_4O_{12}$. Анализ расстояний $(Ln - Ln)_{\min}$ в изотипных соединениях показал, что изменение их значений в большей степени зависит от изменения размеров катионов Ln^{3+} , чем M^+ .

4. Выявлено, что для соединений двойных фосфатов трехвалентных металлов с большими ионными радиусами и щелочных металлов характерен изоморфизм и полиморфизм, в то время как для соединений того же типа, но с катионами меньших ионных радиусов характерен только изоморфизм. Полиморфизм объясняется способностью атомов тяжелых щелочных металлов включать в свою координационную сферу как концевые, так и мостиковые атомы кислорода и менять, таким образом, конфигурацию цепочки не только за счет поворота вокруг угловой связи $P-O-P$, но и за счет изгиба ее движением мостикового атома кислорода, увеличивая тем самым число возможных конфигураций цепи.

5. Рассмотрены теоретически возможные случаи ассоциации полиэдров $M^{III}O_n$ в простых олигофосфатах в зависимости от степени конденсации аниона. В конденсированных фосфатах практически всегда все концевые атомы кислорода участвуют в координации катионов и, принимая во внимание их наиболее характерные координационные числа, со структурных позиций дается объяснение сложности получения простых олигофосфатов в кристаллической форме. Причиной этого является недостаток концевых атомов кислорода, распределяемых между катионами M^{3+} с координационными числами больше 6. Экспериментально подтверждена предсказанная нами возможность ассоциации полиэдров $M^{III}O_n$ общей гранью на примере дифосфата ванадия - $V_4(P_2O_7)_4$ - единственной исследованной структуры олигофосфата трехвалентного металла.

На основании рассмотрения структур дисиликатов РЗЭ, дифосфата ванадия, а также дифосфатов двухвалентных металлов показано,

что линейные анионные группировки присущи только простым дифосфатам, где концевые атомы кислорода анионных групп функционально равноценны. В двойных, кислых, двойных и кислых дифосфатах концевые атомы кислорода всегда неравноценны, и, следовательно, дифосфатные группировки имеют только угловое строение.

6. Установлена зависимость длины связи P-P в соединениях нового типа - кристаллогидратах кислых гипофосфатов PЭЭ состава $\text{LnHP}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ от размера катиона Ln^{3+} . Изменение длины связи P-P от 2,188(2) Å в случае Na^{3+} до 2,198(3) Å в случае катиона Yb^{3+} объясняется изменением кулоновских сил отталкивания между атомами фосфора в гипофосфатном анионе. Установление и объяснение указанной зависимости имеет принципиальное значение в изучении природы химической связи в анионе $(\text{P}_2\text{O}_6)^{4-}$.

7. Предсказано и экспериментально подтверждено, что существованию больших циклических анионов в двойных метафосфатах трехвалентных и щелочных металлов сопутствует наличие свободных от участия в координации металлов M^{III} концевых атомов кислорода. В соответствии с этим для получения соединений с анионами в форме больших циклов рекомендованы как перспективные системы с повышенным содержанием щелочного металла типа $\text{M}_{\text{II}}^{\text{I}}\text{M}_{\text{III}}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_{n+3}$.

8. Данные рентгеноструктурных и люминесцентных исследований позволили рекомендовать двойные фосфаты неодима и щелочных металлов в качестве активных сред для получения минилазеров.

Соединения, содержащие большие полые циклы, через которые проходят каналы, рекомендованы для использования их в качестве адсорбентов для разделения низкомолекулярных газовых смесей.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Палкина К.К. Кристаллохимия конденсированных фосфатов. Изв. АН СССР, Неорган. материалы, 1978, т.14, № 1, с.789-802.
2. Palkina K. Crystal Chemistry of condensed phosphates. Acta Cryst., 1978, A 34, part 54, p. 5169.
3. Palkina K.K., Maksimova S.I., Kuznecov V.Gr. Crystal chemistry of three valence element phosphate. Abstract of papers III. International conference on phosphorus chemistry. Halle, GDR, 1979, p. 443-444.
4. Палкина К.К. Кристаллохимия фосфатов РЗЭ. Изв. АН СССР, Неорган. материалы, 1982, т.18, № 9, с.1413-1436.
5. Палкина К.К. Кристаллохимия конденсированных фосфатов трехвалентных металлов. В тез. докл. I Всесоюзного совещания по неорганической химии. Звенигород, 1977, с.22.
6. Палкина К.К., Кузнецов В.Г., Чудинова Н.Н., Чибискова Н.Т. Кристаллическая структура $KMn(PO_3)_4$. Докл. АН СССР, 1976, т.226, № 2, с.357-360.
7. Палкина К.К., Сайфутдинов В.З., Лавров А.В. Синтез и структура кристаллов $Pb_3Cr_2(PO_4)_4$. Докл. АН СССР, 1977, т. 237, № 5, с. 1090-1093.
8. Палкина К.К., Максимова С.И., Чибискова Н.Т., Кувшинова Т.Б., Болодина А.Н. Синтез и структура тетрафосфата самария. Изв. АН СССР, Неорган. материалы, 1984, т.20, № 9, с.1557-1560.
9. Палкина К.К., Максимова С.И., Чибискова Н.Т., Джуринский В.Ф., Гожман Л.Э. Синтез и структура смешанных боратофосфатов РЗЭ $Ln_7O_6(BO_3)(PO_4)_2$ (Ln - La-Dy). Изв. АН СССР, Неорган. материалы, 1984, т. 20, № 6, с. 1063-1067.

10. Лебедев В.Г., Палкина К.К., Максимова С.И., Лебедева Е.Н., Галактионова О.В. Синтез и структура кристаллов $\text{Ma}[\text{PO}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]_3$. Неорган. химия, 1982, т.27, № II, с. 2980-2982.
11. Лебедева Е.Н., Палкина К.К., Лебедев В.Г., Коровин С.С. Соединения РЗЭ на основе триалкилфосфатов. В тез. докл. VI Всесоюзной конференции по фосфатам "Фосфаты-84". Алма-Ата, 1984, II часть, с. 388.
12. Палкина К.К., Максимова С.И., Чибискова Н.Т. О структуре кристаллов некоторых фосфатов трехвалентных элементов. В тез. докл. VI Всесоюзной конференции по фосфатам "Фосфаты-84". Алма-Ата, 1984, II часть, с. 397.
13. Palkina K.K., Maksimova S.I., Tschibiskova N.T., Schlesinger K., Ladwig G. Doppéloktaedr - Cluster $[\text{V}_2\text{O}_9]$ in der Kristallstruktur von Vanadium (III) diphosphat, $\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$. Z. anorg.allg. Chem., 1985, B.529, N 10, s.89-96.
14. Палкина К.К., Максимова С.И., Кузнецов В.Г. Структура кристаллов кислого триполифосфата иттербия $\text{YbH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$. Изв.АН СССР. Неорган. материалы, 1979, т.15, № 12, с. 2168-2170.
15. Palkina K.K., Jost K-H. Crystal structure of bismuth polyphosphate $\text{Bi}(\text{PO}_3)_3$. Acta Cryst., 1975, B 31, N 9, p.2281-2285.
16. Палкина К.К., Максимова С.И., Лавров А.В., Чалисова Н.А. Синтез и структура кристаллов полифосфата палладия $\text{Pd}(\text{PO}_3)_2$. Докл.АН СССР, 1978, т.242, № 4, с. 829-831.
17. Palkina K.K., Jost K-H. Crystal Structure of the Polyphosphate $[\text{BiH}(\text{PO}_3)_n]_x$. Acta Cryst., 1975, B 31, N 9, p.2285-2290.
18. Палкина К.К., Чудинова Н.Н., Балагина Г.М., Максимова С.И., Чибискова Н.Т. Синтез кислых полифосфатов редкоземельных металлов и структура $\text{ErH}(\text{PO}_3)_4$. Изв.АН СССР. Неорган. материалы, 1982, т. 18, № 9, с. 1561-1566.

19. Палкина К.К., Иост К-Х. Кристаллическая структура полифосфатов $\text{Vl}(\text{PO}_3)_3$ и $\text{VlN}(\text{PO}_3)_4$. В тез. докл. XI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Алма-Ата, 1975, № I, с. 17.
20. Палкина К.К., Максимова С.И., Миронова В.С., Чибискова Н.Т., Тананаев И.В. Структура и химические свойства кислого гипофосфата эрбия $\text{ErHf}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Журн. неорганической химии, 1983, т. 28, № 3, с. 566-569.
21. Палкина К.К., Максимова С.И., Чибискова Н.Т. Структурные особенности кристаллов кислых гипофосфатов РЗЭ. Журн. неорганической химии, 1983, т. 28, № 4, с. 885-888.
22. Палкина К.К., Максимова С.И., Чибискова Н.Т., Миронова В.С. Структура кристаллов кислого гипофосфата иттербия $\text{YbHf}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1984, т. 20, № II, с. 1889-1892.
23. Палкина К.К., Максимова С.И., Вульф Г.-В. Структура и синтез кристаллов $\text{P}_4\text{O}_3\text{S}_6$. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1980, т. 16, № 8, с. 1466-1468.
24. Палкина К.К., Чудинова Н.Н., Литвин Б.Н., Виноградова Н.В. О классификации двойных фосфатов РЗЭ и щелочных металлов состава $\text{M}^I\text{Tm}(\text{PO}_3)_4$. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1981, т. 17, № 8, с. 1501-1503.
25. Палкина К.К., Сайфутдинов В.З., Кузнецов В.Г., Чудинова Н.Н. Кристаллическая структура $\text{TlM}(\text{PO}_3)_4$. Докл. АН СССР, 1977, т. 237, № 4, с. 837-839.
26. Палкина К.К., Максимова С.И., Кузнецов В.Г., Виноградова Н.В. Структура кристаллов $\text{KXb}(\text{PO}_3)_4$ двойного полифосфата калия-иттербия. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1981, т. 17, № I, с. 110-115.

27. Палкина К.К., Максимова С.И., Кузнецов В.Г. Кристаллическая структура $\text{CsPr}(\text{PO}_3)_4$. Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1978, т. 14, № 2, с. 284-287.
28. Палкина К.К., Кузнецов В.Г., Чудинова Н.Н., Чибискова Н.Т. Кристаллическая структура двойных поли- и метафосфатов состава $\text{KLn}(\text{PO}_3)_4$. Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1976, т. 12, № 4, с. 730-734.
29. Палкина К.К., Максимова С.И., Чибискова Н.Т. Структура кристаллов кубической модификации тетраметафосфата цезия и неодима - $\text{C-CsNd}(\text{PO}_3)_4$ ($\text{CsNdP}_4\text{O}_{12}$). Докл. АН СССР, 1981, т. 257, № 2, с. 357-361.
30. Палкина К.К., Максимова С.И., Чибискова Н.Т. Структура кристаллов $\text{LaGa}(\text{PO}_3)_4$. Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1981, т. 17, № 1, с. 95-98.
31. Палкина К.К., Максимова С.И., Кузнецов В.Г., Чудинова Н.Н. Структура кристаллов двойного октаметафосфата $\text{K}_2\text{Ga}_2\text{P}_8\text{O}_{24}$. Докл. АН СССР, 1979, т. 249, № 6, с. 1386-1389.
32. Грунце И., Чудинова Н.Н., Палкина К.К. Получения циклофосфата калия - алюминия $\text{K}_2\text{Al}_2\text{P}_8\text{O}_{24}$ и циклофосфата калия - железа $\text{K}_2\text{Fe}_2\text{P}_8\text{O}_{24}$. Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1983, т. 19, № 11, с. 1943-1945.
33. Грунце И., Палкина К.К., Максимова С.И., Чибискова Н.Т. Структура и синтез двойного и кислого калий-алюминиевого фосфата со смешанным анионом - $\text{KAl}_2\text{H}_2(\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_4\text{O}_{12})$. Докл. АН СССР, 1984, т. 275, № 4, с. 879-883.
34. Грунце И., Чудинова Н.Н., Палкина К.К. Синтез соединений со смешанными анионами типа $\text{M}^{\text{I,III}}_2(\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10})(\text{P}_4\text{O}_{12})$. Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1984, т. 20, № 6, с. 1053-1055.
35. Палкина К.К., Максимова С.И. Структура кристаллов двойного смешанного орто- пирофосфата калия и никеля $\text{K}_2\text{Ni}_4(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$. Докл. АН СССР, 1980, т. 260, № 5, с. 1130-1134.

36. Максимова С.И., Палкина К.К., Лоценов В.Б., Кузнецов В.Г. Структура кристаллов типа $RbLa(PO_3)_4$ и спектрально-люминесцентные свойства $M^{II}La(PO_3)_4$. Журн. неорганической химии, 1978, т. XIII, в. II, с. 2959-2965.
37. Максимова С.И., Палкина К.К., Чибискова Н.Т. Структура кристаллов $Y-RbNd(PO_3)_4$, $Y-RbTm(PO_3)_4$, $Y-GdW(PO_3)_4$. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1982, т. 18, № 4, с. 658-659.
38. Палкина К.К., Красников В.В., Константин З.А. Структура кристаллов $GdNH_4(PO_3)_4$. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1981, т. 17, № 7, с. 1243-1247.
39. Палкина К.К., Максимова С.И., Чибискова Н.Т. Кристаллическая структура β' - $RbSm(PO_3)_4$. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1981, т. 17, № 7, с. 1248-1252.
40. Максимова С.И., Палкина К.К., Лоценов В.Б. Структура и люминесцентные свойства α' - $GdLa(PO_3)_4$. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1981, т. 17, № 1, с. 116-120.
41. Палкина К.К., Максимова С.И., Кузнецов В.Г. Кристаллическая структура соединений двойных полифосфатов типа $GdLa(PO_3)_4$. В тез. докл. I Всесоюзного совещания по неорганической кристаллохимии. Звенигород, 1977, с. 65.
42. Максимова С.И., Палкина К.К., Лоценов В.Б., Кузнецов В.Г. Структура и люминесцентные свойства кристаллов α - $GdNd(PO_3)_4$. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1979, т. 15, № 6, с. 969-974.
43. Палкина К.К., Кузнецов В.Г., Максимова С.И., Чудинова Н.Н., Чибискова Н.Т. Предварительные данные о кристаллической структуре $GdTb(PO_3)_4$. Координационная химия, 1977, т. 3, № 2, с. 275-276.
44. Палкина К.К., Максимова С.И., Кузнецов В.Г., Чибискова Н.Т. Кристаллическая структура соединения $GdTb(PO_3)_4$. Координационная химия, 1978, т. 4, № 7, с. 1092-1095.

45. Палкина К.К., Максимова С.И., Чибискова Н.Т. Кристаллохимия некоторых кислых гипофосфатов РЗЭ. В тез. докл. Всесоюзной конференции "Химия и технология редких цветных металлов и солей". Труснэе, 1982, с. 187.
46. Палкина К.К. Структура кристаллов конденсированных фосфатов РЗЭ. В кн.: Соединения редкоземельных элементов. М., Наука, 1983 г., с. 149-165.
47. Палкина К.К., Максимова С.И., Чибискова Н.Т. Кристаллохимия конденсированных фосфатов РЗЭ и корреляция структурных характеристик и люминесцентных свойств двойных поли- и циклофосфатов РЗЭ и щелочных металлов. В тез. докл. XII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Баку, 1981, т. 3, с. 161.
48. Чудинова Н.Н., Виноградова Н.В., Палкина К.К., Тананаев И.В. Синтез и исследование двойных метафосфатов щелочных и редкоземельных металлов. В тез. докл. IV Всесоюзной конференции физико-химического исследования фосфатов. Минск, 1976, с. 331.
49. Палкина К.К., Максимова С.И., Чибискова Н.Т. Кристаллохимия фосфатов РЗЭ. В тез. докл. III Всесоюзного совещания по кристаллохимии неорганических и координационных соединений. Новосибирск, 1983, с. 34.
50. Палкина К.К., Максимова С.И., Чибискова Н.Т. Кристаллохимия фосфатов трехвалентных элементов. В тез. докл. V Всесоюзной конференции "Физико-химическое исследование фосфатов". Ленинград, 1981, часть II, с. 385.

Палкина