

А. Ф. СЕЛЕВИЧ, А. И. ЛЕСНИКОВИЧ

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ФОСФАТОВ ТУЛИЯ В СИСТЕМЕ $Tm_2O_3-P_2O_5-H_2O$

В настоящей работе продолжены систематические исследования взаимодействия в системах $M_2O_3-P_2O_5-H_2O$ (M — трехвалентный металл) с применением метода тонкого слоя (МТС) [1] в интервале температур, охватывающем поля кристаллизации фосфатов различной степени гидратированности и конденсации аниона: от кристаллогидратов кислых монофосфатов до полифосфатов и ультрафосфатов. К настоящему времени с применением МТС детально исследована кристаллизация фосфатов в системах для $M^{III} = Mn, Fe, Ga, In, Cr, V, Yb$,

Lu, Pr, Nd [1—10], для которых построены поля кристаллизации стабильных фаз и установлена последовательность кристаллизации фосфатов соответствующих металлов с повышением температуры и/или уменьшением влагосодержания исходных смесей. Предварительные результаты получены для остальных редкоземельных металлов [11, 12], а также для Al и Tl [13, 14]. Следует отметить, что МТС был разработан для изучения фазовых равновесий в вязких, трудно кристаллизующихся системах, содержащих летучий компонент (в нашем случае — H_2O). Как показали выполненные ранее предварительные исследования [11], именно к такому типу относится и система $Tm_2O_3-P_2O_5-H_2O$.

К настоящему времени в системе $Tm_2O_3-P_2O_5-H_2O$ установлено образование относительно небольшого количества фосфатов тулия [15—17]. Среди них ультрафосфат TmP_5O_{14} (форма II) [18], полифосфат $Tm(PO_3)_3$ (форма C) [19], монофосфаты $TmPO_4 \cdot 3H_2O$ и $TmPO_4$ [20, 21]. Учитывая большое количество новых фосфатов иттербия и лютеция, полученных в ходе исследования фазовых равновесий в системах $Yb_2O_3-P_2O_5-H_2O$ и $Lu_2O_3-P_2O_5-H_2O$ методом тонкого слоя [7, 10], а также близость химических свойств Tm, Yb и Lu, можно с большой вероятностью ожидать, что применение МТС к системе $Tm_2O_3-P_2O_5-H_2O$ позволит помимо выявления общих закономерностей кристаллизации синтезировать также и новые фосфаты тулия.

Цель настоящей работы — исследование фазовых равновесий в системе $Tm_2O_3-P_2O_5-H_2O$ в интервале температур 20—300 °C в смеси с «умеренным» избытком фосфорной кислоты ($P_2O_5 : Tm_2O_3 = 5 : 1$), выявление общих закономерностей кристаллизации фосфатов тулия, а также определение условий получения и идентификация новых соединений.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Фазовые равновесия в открытой системе $Tm_2O_3-P_2O_5-H_2O$ в интервале температур 20—300 °C (мольное соотношение в смеси $P_2O_5 : Tm_2O_3 = 5 : 1$) исследованы с применением МТС [1]. В качестве исходных реагентов использовали $Tm(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ х. ч. и H_3PO_4 ($\rho = 1,7$) квалификации х. ч. Исходную смесь помещали в широкие плоскодонные тигли из кварца или стеклоуглерода и выдерживали при комнатной температуре до прекращения фазовых изменений, что контролировали с помощью рентгенофазового (РФА; дифрактометр HZG 4A, Германия; CuK_α -излучение, Ni-фильтр) и микрокристаллооптического анализа (оптический микроскоп ERGAVAL, Германия). Затем температуру повышали с шагом 25 °C и повторяли наблюдения. Для проведения РФА образующиеся вещества отделяли от маточного раствора (расплава) водой или водно-ацетоновой смесью и сушили на воздухе до постоянного веса.

Для идентификации новых соединений использовали РФА (порошковые рентгенограммы записывали в интервале углов $5^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ со скоростью 1 град/мин с использованием кремниевого стандарта, для индексирования порошкограмм использовали программу TREOR90 [22]), количественную и качест-

венную бумажную хроматографию, синхронный термический анализ (NETZSCH STA449 Jupiter, Германия) и химический анализ согласно [10]. Содержание фосфора определяли колориметрически в виде желтого ванадомолибдофосфатного комплекса, тулия — комплексонометрически обратным титрованием избытка ЭДТА сульфатом цинка по методике, аналогичной определению алюминия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали исследования, схема процессов, происходящих в системе $Tm_2O_3-P_2O_5-H_2O$, аналогична схеме для ранее изученных систем $Yb_2O_3-P_2O_5-H_2O$ и $Lu_2O_3-P_2O_5-H_2O$ [7, 10]. В табл. 1 приведены температурные режимы кристаллизации фосфатов тулия, установленные в ходе изучения фазовых равновесий в системе $Tm_2O_3-P_2O_5-H_2O$ с применением МТС. Ниже дано описание фосфатов тулия, кристаллизующихся в системе в порядке уменьшения влагосодержания и/или повышения температуры смесей.

$TmH_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Дигидрат кислого монофосфата тулия кристаллизуется при 20 °С из разбавленных растворов и/или при относительной влажности порядка 100 % в виде тонких скошенных призм. Сравнение его дифрактометрических характеристик с аналогичными данными ранее синтезированных $YbH_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ и $LuH_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ [7, 10] указывает на сходство кристаллического строения соединений. В условиях эксперимента $TmH_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ является метастабильной фазой и по мере приближения системы к равновесному состоянию постепенно растворяется, а в реакционной смеси появляются кристаллы нового вещества.

Таблица 1

Фосфаты тулия, кристаллизующиеся в системе $Tm_2O_3-P_2O_5-H_2O$

Т, °С	Стабильная фаза	Метастабильная фаза
300	$Tm(PO_3)_3-II$	—
275		—
250		$Tm(PO_3)_3-C$
225		
200		
175	$TmHP_2O_7$	—
150		—
125	$Tm_3H_5(PO_4)_2(P_2O_7)_2$	—
100	$TmH_3(PO_4)_2$	—
75		—
50		—
20	$TmH_3(PO_4)_2 \cdot 0,5H_2O$	$TmH_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$

Таблица 2

Индексированные дифрактометрические данные $TmH_3(PO_4)_2 \cdot 0,5H_2O$

<i>h k l</i>	$2\vartheta_{\text{выч}}$	$2\vartheta_{\text{эксп}}$	$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$	<i>I</i> , %	<i>h k l</i>	$2\vartheta_{\text{выч}}$	$2\vartheta_{\text{эксп}}$	$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$	<i>I</i> , %
2 0 0	9,91	9,91	8,92	100	6 0 1	36,36	36,36	2,469	1
1 1 0	13,77	13,77	6,43	<1	1 1 2	36,51	36,52	2,459	1
0 0 1	16,30	16,30	5,43	<1	7 1 0	37,61	37,60	2,390	5
-2 0 1	17,89	17,89	4,95	2	-7 1 1	39,14	39,13	2,300	1
4 0 0	19,89	19,89	4,46	35	8 0 0	40,41	40,42	2,230	3
1 1 1	21,93	21,93	4,05	1	3 1 2	40,51	40,51	2,25	3
-4 0 1	23,99	23,99	3,707	20	4 0 2	41,19	41,19	2,190	2
0 2 0	25,84	25,85	3,445	1	-8 0 1	41,57	41,57	2,171	5
3 1 1	27,00	26,99	3,300	10	1 2 2	—	43,23	—	—
4 0 1	27,55	27,55	3,235	3	7 1 1	43,24	43,25	2,091	3
5 1 0	28,14	28,15	3,169	2	6 2 1	45,16	45,15	2,006	<1
6 0 0	30,04	30,03	2,972	5	8 0 1	46,04	46,05	1,970	2
-6 0 1	32,24	32,24	2,774	8	-5 2 2	47,18	47,18	1,925	2
6 1 0	32,77	32,78	2,731	1	9 1 0	47,71	47,71	1,905	9
5 1 1	34,45	34,45	2,601	5	6 0 2	48,37	48,37	1,880	2
7 0 0	—	35,19	—	—	-9 1 1	48,46	48,46	1,877	2
-1 1 2	35,20	35,20	2,548	1	-8 0 2	49,12	49,12	1,853	3
-4 2 1	35,56	35,55	2,523	1	9 0 1	51,15	51,15	1,784	4

$TmH_3(PO_4)_2 \cdot 0,5H_2O$. Стабильной фазой при 20 °С является полугидрат кислого монофосфата тулия, кристаллы которого имеют форму удлинённых скошенных призм. Индексированные дифрактометрические данные соединения приведены в табл. 2. $TmH_3(PO_4)_2 \cdot 0,5H_2O$ кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a = 18,011(1)$, $b = 6,888(2)$, $c = 5,485(1) \text{ Å}$; $\beta = 97,93(1)^\circ$ (критерии достоверности результатов индексирования: $M_{20} = 37$, $F_{20} = 61$, $M_{30} = 28$, $F_{30} = 50$, $M_{34} = 27$, $F_{34} = 50$). Как и в случае дигидратов, дифракционные характеристики $TmH_3(PO_4)_2 \cdot 0,5H_2O$ и изотипных солей иттербия [7] и лютеция [10] также очень близки, что предполагает их изоструктурность.

Таблица 3

Индексированные дифрактометрические данные $TmH_3(PO_4)_2$

<i>h k l</i>	$2\vartheta_{\text{выч}}$	$2\vartheta_{\text{эксп}}$	$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$	<i>I</i> , %	<i>h k l</i>	$2\vartheta_{\text{выч}}$	$2\vartheta_{\text{эксп}}$	$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$	<i>I</i> , %
0 0 1	9,90	9,91	8,92	100	-2 1 3	33,86	33,87	2,645	3
0 1 1	16,24	16,26	5,45	4	1 2 2	—	34,96	—	—
-2 0 1	17,41	17,37	5,09	3	-2 2 2	34,98	34,97	2,563	3
0 0 2	19,88	19,89	4,46	40	-4 1 1	35,24	35,23	2,545	1

Окончание табл. 3

hkl	$2\theta_{\text{выч}}$	$2\theta_{\text{эксп}}$	$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$	$I, \%$	hkl	$2\theta_{\text{выч}}$	$2\theta_{\text{эксп}}$	$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$	$I, \%$
-1 0 2	—	19,90	—	—	4 1 0	35,78	35,77	2,508	1
2 0 1	20,92	20,93	4,24	<1	-3 1 3	—	37,39	—	—
2 1 0	—	20,93	—	—	2 0 3	37,41	37,41	2,402	3
-2 1 1	21,68	21,68	4,10	<1	4 1 1	39,10	39,10	2,302	1
1 0 2	23,08	23,08	3,850	50	2 1 3	39,72	39,71	2,267	6
-2 0 2	—	23,10	—	—	1 3 0	40,19	40,19	2,242	2
0 1 2	—	23,76	—	—	0 0 4	40,40	40,41	2,231	8
-1 1 2	23,77	23,76	3,740	1	-2 2 3	40,96	40,97	2,202	4
2 1 1	24,64	24,64	3,610	15	-5 0 1	—	40,98	—	—
0 2 0	25,91	25,90	3,436	2	0 1 4	42,58	42,58	2,122	15
0 2 1	27,80	27,79	3,207	3	-2 1 4	—	42,60	—	—
2 0 2	—	28,47	—	—	4 0 2	—	42,60	—	—
-3 0 2	28,49	28,49	3,130	5	4 2 0	—	42,60	—	—
0 0 3	30,02	30,03	2,974	3	0 3 2	—	44,40	—	—
-2 0 3	31,19	31,19	2,865	10	-1 3 2	44,41	44,41	2,038	<1
2 1 2	—	31,35	—	—	4 1 2	44,68	44,69	2,027	1
-2 2 1	—	31,35	—	—	2 3 1	44,91	44,92	2,017	1
-3 1 2	31,37	31,37	2,849	35	1 3 2	46,05	46,05	1,969	1
-1 1 3	32,25	32,25	2,774	1	2 2 3	—	46,06	—	—
1 0 3	32,82	32,83	2,727	5	-2 3 2	—	46,06	—	—
4 0 0	33,22	33,23	2,695	1	2 0 4	47,17	47,17	1,925	6

TmH₃(PO₄)₂. При повышении температуры до 50 °С вышеописанный полу-гидрат растворяется, а в смеси появляются иглоподобные кристаллы фосфата состава TmH₃(PO₄)₂. Как показал анализ его дифрактометрических данных (табл. 3), вещество изоструктурно с аналогичными солями Yb и Lu [7, 10] и кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a = 11,011(3)$, $b = 6,876(2)$, $c = 9,117(2)$ Å; $\beta = 101,90(2)^\circ$ (критерии достоверности результатов индексирования: $M_{20} = 28$, $F_{20} = 43$, $M_{30} = 22$, $F_{30} = 38$, $M_{34} = 22$, $F_{34} = 39$). TmH₃(PO₄)₂ является стабильной фазой вплоть до 100 °С.

Tm₃H₅(PO₄)₂(P₂O₇)₂. Смешанный по аниону кислый монофосфат-дифосфат тулия кристаллизуется при 125 °С в форме объемных скопленных призм. Ранее выполненный предварительный анализ его дифрактограммы [23] позволил определить параметры тригональной элементарной ячейки Tm₃H₅(PO₄)₂(P₂O₇)₂: $a = 6,9092(2)$, $c = 17,593(1)$ Å; $Z = 2$. Вещество изоструктурно с аналогичными фосфатами иттербия [7] и лютеция [10] и также является стабильной фазой при 125 °С.

Tm₂O₃ · 2P₂O₅ · nH₂O (n < 1). При повышении температуры до 150 °С Tm₃H₅(PO₄)₂(P₂O₇)₂ медленно растворяется и в смесях появляются кристаллы

в виде тонких прямоугольных призм, принадлежащих кислему конденсированному фосфату состава $Tm_2O_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot nH_2O$ ($n < 1$). В табл. 4 приведены индексируемые дифрактометрические данные этого соединения, на основании которых вычислены параметры его орторомбической ячейки: $a = 12,007(2)$, $b = 6,898(2)$, $c = 6,876(1)$ Å (критерии достоверности результатов индексирования: $M_{20} = 34$, $F_{20} = 44$, $M_{29} = 30$, $F_{29} = 49$). К сожалению, на данном этапе из-за высокой химической стабильности соединения нам не удалось однозначно установить его анионный состав, что будет сделано в дальнейшем. Отметим лишь, что, судя по предварительным данным бумажной хроматографии, синтезированный $Tm_2O_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot nH_2O$ ($n < 1$), вероятно, является смешанным по аниону кислым дифосфатом-тетрафосфатом тулия.

Следует отметить, что полученные нами кристаллографические характеристики $TmH_3(PO_4)_2 \cdot 0,5H_2O$, $TmH_3(PO_4)_2$, $Tm_3H_5(PO_4)_2(P_2O_7)_2$ и $Tm_2O_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot nH_2O$ ($n < 1$) являются предварительными. Окончательные данные будут получены в ходе выполнения полного рентгеноструктурного анализа этих соединений.

Таблица 4

Индексируемые дифрактометрические данные $Tm_2O_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot nH_2O$ ($n < 1$)

hkl	$2\theta_{\text{выч}}$	$2\theta_{\text{эксп}}$	$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$	$I, \%$	hkl	$2\theta_{\text{выч}}$	$2\theta_{\text{эксп}}$	$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$	$I, \%$
0 0 1	12,87	12,86	6,88	25	1 1 3	42,19	42,19	2,140	10
2 0 0	14,74	14,74	6,00	100	2 1 3	44,24	44,25	2,046	2
2 0 1	19,62	19,61	4,52	75	6 0 0	45,28	45,28	2,001	30
0 0 2	25,90	25,89	3,440	30	5 2 0	—	46,02	—	—
1 2 0	26,86	26,87	3,317	35	5 0 2	46,06	46,07	1,969	4
3 1 1	28,85	28,85	3,092	10	6 1 0	—	47,26	—	—
0 1 2	28,98	28,99	3,079	10	6 0 1	47,28	47,27	1,921	4
1 1 2	29,94	29,95	2,982	30	0 3 2	—	47,53	—	—
4 1 0	32,51	32,50	2,752	90	3 1 3	47,54	47,54	1,911	7
4 0 1	—	32,52	—	—	5 2 1	47,98	47,98	1,895	7
3 2 0	34,30	34,29	2,612	2	6 1 1	49,18	49,19	1,851	2
4 1 1	35,08	35,09	2,556	4	4 0 3	—	50,03	—	—
3 2 1	36,78	36,77	2,442	10	2 3 2	50,05	50,04	1,821	15
1 2 2	37,67	37,66	2,386	7	4 3 1	51,77	51,77	1,764	7
0 3 0	39,15	39,14	2,299	5	4 1 3	51,86	51,87	1,762	8
4 0 2	39,84	39,83	2,261	3	6 0 2	52,91	52,90	1,729	10
4 2 1	41,98	41,97	2,150	8	3 3 2	53,05	53,05	1,725	10
2 0 3	—	42,17	—	—	0 4 0	—	53,06	—	—

Tm(PO₃)₃—C. В условиях эксперимента Tm₂O₃ · 2P₂O₅ · nH₂O ($n < 1$) является стабильной фазой и при 175 °С. Однако при повышении температуры до 200 °С в системе отмечается ряд превращений. По мере растворения кристаллов вышеописанного соединения в смеси появляются новые кристаллы, имеющие форму скошенных призм и принадлежащие известному соединению — полифосфату Tm(PO₃)₃ (форма C) [19]. Вещество принадлежит к обширному семейству полифосфатов трехвалентных металлов M(PO₃)₃—C (M = Al, Sc, Ti, V, Cr, Fe, Ga, Y, Mo, Rh, In, Nd—Lu, Tl) [17]. Оно является метастабильной фазой в широком интервале температур (табл. 1) и при длительном выдерживании смесей выше 200 °С постепенно растворяется в маточном расплаве. В смеси при этом образуются кристаллы в форме удлинённых скошенных призм, принадлежащих новому соединению — среднему полифосфату тулия состава Tm(PO₃)₃ (форма II).

Tm(PO₃)₃—II. Полифосфат Tm(PO₃)₃—II является стабильной фазой в интервале температур 200—300 °С. Его индексированные дифрактометрические данные приведены в табл. 5. Полифосфат изоструктурен с известными соединениями семейства Ln(PO₃)₃—II (Ln = Lu, Er, Y) [10, 24, 25]. Показано, что вещество кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/m$, параметры элементарной ячейки: $a = 10,886(1)$, $b = 9,647(1)$, $c = 6,948(1)$ Å; $\beta = 91,69(1)^\circ$; $Z = 4$ (критерии достоверности результатов индексирования: $M_{20} = 38$, $F_{20} = 86$, $M_{30} = 32$, $F_{30} = 83$, $M_{53} = 19$, $F_{53} = 67$).

Таблица 5

Индексированные дифрактометрические данные Tm(PO₃)₃—II

hkl	$2\vartheta_{\text{выч}}$	$2\vartheta_{\text{эксп}}$	$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$	$I, \%$	hkl	$2\vartheta_{\text{выч}}$	$2\vartheta_{\text{эксп}}$	$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$	$I, \%$
0 0 1	12,74	12,74	6,95	3	-2 2 2	35,49	35,49	2,527	9
-1 0 1	14,92	14,92	5,93	2	4 0 1	35,77	35,78	2,508	1
1 0 1	15,33	15,32	5,78	10	2 2 2	36,23	36,22	2,477	10
0 1 1	15,71	15,71	5,64	55	-4 1 1	—	36,30	—	—
2 0 0	16,28	16,28	5,44	5	3 0 2	36,32	36,31	2,472	10
0 2 0	18,38	18,38	4,82	15	4 1 1	37,02	37,01	2,426	6
2 1 0	18,71	18,71	4,74	25	0 4 0	37,26	37,25	2,411	10
-2 0 1	20,43	20,42	4,34	6	4 2 0	37,94	37,94	2,370	2
-2 1 1	—	22,42	—	—	-1 3 2	—	38,86	—	—
0 2 1	22,43	22,42	3,961	30	0 0 3	38,87	38,87	2,315	3
2 1 1	22,96	22,97	3,870	20	1 3 2	39,19	39,20	2,297	1
-1 2 1	23,76	23,75	3,742	5	0 4 1	39,52	39,52	2,278	15
1 2 1	24,02	24,01	3,702	3	-1 0 3	—	39,53	—	—
2 2 0	24,66	24,65	3,607	100	-3 2 2	—	40,01	—	—
0 0 2	25,64	25,63	3,472	65	0 1 3	—	40,02	—	—
3 1 0	26,22	26,23	3,396	1	1 0 3	40,03	40,02	2,251	9
-1 0 2	26,70	26,69	3,336	4	1 4 1	—	40,50	—	—

Окончание табл. 5

<i>h k l</i>	$2\vartheta_{\text{выч}}$	$2\vartheta_{\text{эксп}}$	$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$	<i>I</i> , %	<i>h k l</i>	$2\vartheta_{\text{выч}}$	$2\vartheta_{\text{эксп}}$	$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$	<i>I</i> , %
1 0 2	27,16	27,16	3,281	8	4 2 1	40,52	40,51	2,225	4
-3 0 1	27,39	27,38	3,254	1	2 4 0	40,91	40,90	2,204	10
-1 1 2	28,29	28,28	3,152	20	3 2 2	40,98	41,00	2,201	10
1 1 2	28,73	28,72	3,105	20	-4 0 2	41,54	41,53	2,172	1
3 1 1	29,57	29,58	3,019	1	2 3 2	42,00	42,01	2,150	1
-2 0 2	30,10	30,09	2,967	2	5 1 0	42,54	42,55	2,123	1
0 3 1	30,60	30,61	2,919	1	-2 1 3	43,00	43,01	2,102	2
-2 1 2	31,51	31,52	2,837	1	4 3 0	43,54	43,54	2,077	8
0 2 2	31,72	31,72	2,819	1	-1 2 3	43,92	43,92	2,060	8
2 3 0	—	32,31	—	—	2 1 3	—	43,93	—	—
2 1 2	32,33	32,32	2,767	10	5 0 1	—	43,93	—	—
4 0 0	32,91	32,90	2,719	6	1 2 3	44,37	44,37	2,040	5
3 2 1	33,76	33,76	2,653	5	5 1 1	44,98	44,97	2,014	
4 1 0	34,22	34,22	2,618	7	-4 3 1	45,24	45,25	2,003	10
-2 3 1	34,67	34,67	2,585	5	-3 0 3	—	45,84	—	—
-4 0 1	—	35,04	—	—	4 3 1	45,85	45,85	1,978	10
2 3 1	35,05	35,05	2,558	15	3 3 2	46,29	46,28	1,960	5

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом тонкого слоя изучены фазовые равновесия в открытой системе $Tm_2O_3-P_2O_5-H_2O$ в интервале температур 20—300 °С и соотношении реагентов $P_2O_5 : Tm_2O_3 = 5 : 1$. Определены условия получения семи фосфатов тулия, шесть из которых получены впервые. Показано, что при уменьшении влагосодержания смесей и/или повышении температуры в интервале 20—300 °С в системе $Tm_2O_3-P_2O_5-H_2O$ последовательно кристаллизуются $TmH_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (метастаб.), $TmH_3(PO_4)_2 \cdot 0.5H_2O$, $TmH_3(PO_4)_2$, $Tm_3H_5(PO_4)_2(P_2O_7)_2$, $Tm_2O_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot nH_2O$ ($n < 1$), $Tm(PO_3)_3-C$ (метастаб.), и $Tm(PO_3)_3-II$. Определены основные кристаллографические характеристики полученных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Селевич А. Ф., Лесникович А. И. // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39, № 8. С. 1386—1390.
2. Селевич А. Ф., Лесникович А. И. // Журн. неорган. химии. 1995. Т. 40, № 5. С. 849—852.
3. Селевич А. Ф., Лесникович А. И. // Журн. неорган. химии. 1995. Т. 40, № 11. С. 1907—1913.
4. Селевич А. Ф., Ляхов А. С., Лесникович А. И. // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45, № 2. С. 305—313.
5. Selevich A. F., Ivashkevich L. S., Lyakhov A. S., Lesnikovich A. I. // Phosphorus Res. Bull. 2001. Vol. 12. P. 91—98.
6. Selevich A. F., Lyakhov A. S., Lesnikovich A. I. // Phosphorus Res. Bull. 2002. Vol. 13. P. 231—234.

7. *Selevich A., Khurs K., Lyakhov A., Lesnikovich A.* // Phosphorus Res. Bull. 2005. Vol. 19. P. 234—239.
8. *Селевич А. Ф., Лесникович А. И.* // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2007. С. 98—102.
9. *Селевич А. Ф., Лесникович А. И.* // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: сб. науч. тр.: материалы XX междунар. науч.-техн. конф. (г. Минск, 2—4 октября 2007 г.). Минск: Беларус. наука, 2008. С. 148—154.
10. *Селевич А. Ф., Ивашкевич Д. О., Лесникович А. И.* // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. Минск, 2009. С. 72—79.
11. *Selevich A. F., Lyakhov A. S., Lesnikovich A. I.* // Phosphorus Res. Bull. 1999. Vol. 10. P. 171—176.
12. *Селевич А. Ф., Ляхов А. С., Лесникович А. И.* // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 2. Минск, 2005. С. 51—56.
13. *Selevich A. F., Lesnikovich A. I.* // Phosphorus Res. Bull. 1996. Vol. 6. P. 277—280.
14. *Selevich A. F., Lyakhov A. S.* // The 6th International Symposium on Inorganic Phosphate Materials: Book of abstracts. La Rochelle, France, 2008. P. 0—7.
15. *Литвин Б. Н., Маслобоев В. А.* Редкоземельные фосфаты. Л., 1989. 208 с.
16. *Averbuch—Pouchot M.—T., Durif A.* Topics in phosphate chemistry. Singapore, 1996. 404 p.
17. *Durif A.* Crystal chemistry of condensed phosphates. New York, 1995. 408 p.
18. *Bagieu—Beucher M., Tranqui D.* // Bull. Soc. franc. miner. cristallogr. 1970. Т. 93. № 5—6. P. 505—508.
19. *Мельников П. П., Комиссарова Л. Н., Бутузова Т. А.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1981. Т. 17, № 11. С. 2110—2112.
20. *Кузнецов В. Г., Петушкова С. М., Тананаев И. В.* // Журн. неорган. химии. 1969. Т. 14. № 10, С. 2753—2757.
21. *Krstanovic J. R.* // Acta Crystallogr. 1958. Vol. 11. P. 896—897.
22. *Werner P. E., Eriksson L., Westdahl M.* // J. Appl. Crystallogr. 1985. Vol. 18. P. 367—379.
23. *Selevich A. F., Ivashkevich L. S., Khurs K. I., Lesnikovich A. I.* // Phosphorus Res. Bull. 2003. Vol. 16. P. 27—32.
24. *Дорохова Г. И., Карнов О. Г.* // Кристаллография. 1984. Т. 29, № 4. С. 677—680.
25. *Graia M., Driss A., Jouini T.* // Solid State Sci. 2003. Vol. 5. P. 393—402.