

8. Шульга Н. В., Шашкова И. Л., Самускевич В. В. // Ж. прикл. химии. 1999. Т. 72, № 11. С. 1852—1858.
9. Shashkova I. L., Rat'ko A. I., Kitikova N. V. // Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects. 1999. Vol. 160. P. 207—215.
10. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М., 1970. 360 с.
11. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. Ч. 2. М., 1969. 1206 с.
12. Клячко-Гурвич А. Л. // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1961. № 10. С. 1884—1886.
13. Вассерман И. М. Химическое осаждение из растворов. Л., 1980. 208 с.

УДК 546.656'185

А. Ф. СЕЛЕВИЧ, А. И. ЛЕСНИКОВИЧ

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ФОСФАТОВ ПРАЗЕОДИМА В СИСТЕМЕ $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$

В настоящее время в системе  $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$  в области составов, содержащих избыток фосфорной кислоты ( $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Pr}_2\text{O}_3 \geq 1$ ), установлено образование четырех соединений: гексагонального  $\text{PrPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n \leq 0,5$ ) [1], моноклинного  $\text{PrPO}_4$  [2], полифосфата  $\text{Pr}(\text{PO}_3)_3$  (форма I) [3] и ультрафосфата  $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$  (форма I) [4]. Кристаллографические характеристики этих фосфатов празеодима приведены в таблице. Поскольку все перечисленные выше фосфаты синтезированы с применением различных методик, то это не позволяет сформировать целостное представление о процессах кристаллизации фосфатов празеодима из растворов и расплавов фосфорных кислот.

Кристаллографические характеристики фосфатов празеодима

Соединение	Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки				Данные работ
		a, Å	b, Å	c, Å	β, град	
$\text{PrPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$R6_22$	7,00	—	6,43	—	[1]
$\text{PrPO}_4$	$P2_1/n$	6,74	7,02	6,36	103,40	[2]
$\text{Pr}(\text{PO}_3)_3\text{-I}$	$C222_1$	11,195	8,568	7,322	—	[3]
$\text{PrP}_5\text{O}_{14}\text{-I}$	$P2_1/c$	8,787(3)	9,041(3)	13,08(1)	90,42(5)	[4]

В этой работе предпринята попытка установить общие закономерности кристаллизации фосфатов празеодима в ходе исследования фазовых равновесий в системе  $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$  в широком интервале температур и соотношений реагентов. Работа продолжает начатые ранее систематические исследования взаимодействия в системах  $\text{M}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$  (M — трехвалентный металл) с применением разработанного авторами метода тонкого слоя (МТС),

позволяющего изучать фазовые равновесия в вязких, трудно кристаллизующихся системах, содержащих летучий компонент (в данном случае —  $\text{H}_2\text{O}$ ) [5]. К настоящему времени с использованием МТС изучены системы, в которых  $M = \text{Mn, Fe, Ga, In, Cr, V, Yb}$  и  $\text{Sc}$  [5—12]. Предварительные исследования фазовых равновесий проведены для систем, где  $M = \text{Al}$  [13],  $\text{Ln}$  ( $\text{Ln}$  — лантаноиды) и  $\text{Y}$  [14]. Применение МТС позволило систематизировать сведения о кристаллизации соответствующих фосфатов и получить большое число новых соединений.

Цель настоящей работы — исследование фазовых равновесий в системе  $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$  в интервале температур 20—300 °С, охватывающем области кристаллизации фосфатов различной степени конденсации аниона и гидратированности (от кристаллогидратов монофосфатов до безводных средних ультрафосфатов).

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Фазовые равновесия в открытой системе  $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$  в интервале температур 20—300 °С при мольном соотношении реагентов  $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Pr}_2\text{O}_3 = (3\text{—}10) : 1$  исследованы с применением МТС [5, 14]. В качестве исходных реагентов использовали  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и концентрированную фосфорную кислоту  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $\rho = 1,7$ ) квалификации х. ч. Исходные смеси заданного состава помещали в широкие плоскодонные тигли из кварца или стеклогуглерода и выдерживали при комнатной температуре до прекращения фазовых изменений, что контролировали с помощью рентгенофазового (РФА; дифрактометр HZG 4A,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр) и микрокристаллооптического анализа (оптический микроскоп ERGAVAL). Затем температуру повышали с шагом 25 °С и повторяли наблюдения. Для проведения РФА образующиеся вещества отделяли от маточного раствора (расплава) водой или водно-ацетоновой смесью и сушили на воздухе.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Диаграмма полей кристаллизации стабильных фаз в системе  $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$  построена на основании данных МТС в интервале температур 20—300 °С (рисунок). Как следует из приведенной диаграммы, в условиях эксперимента установлено образование только трех соединений. Далее дано краткое описание фосфатов празеодима, кристаллизующихся в системе  $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$  в порядке уменьшения влагосодержания смесей и/или повышения температуры.

$\text{PrPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Как показали исследования, гидратированный средний монофосфат празеодима  $\text{PrPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n \leq 0,5$ ), об условиях получения, свойствах и кристаллической структуре которого сообщалось в работах [1, 2, 15], при 20 °С является стабильной фазой во всем изученном интервале соотношений реагентов. Это соединение принадлежит семейству изоструктурных соединений  $\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{La—Dy}$ ) и кристаллизуется в гексагональной сингонии [1, 15—18] (см. таблицу).

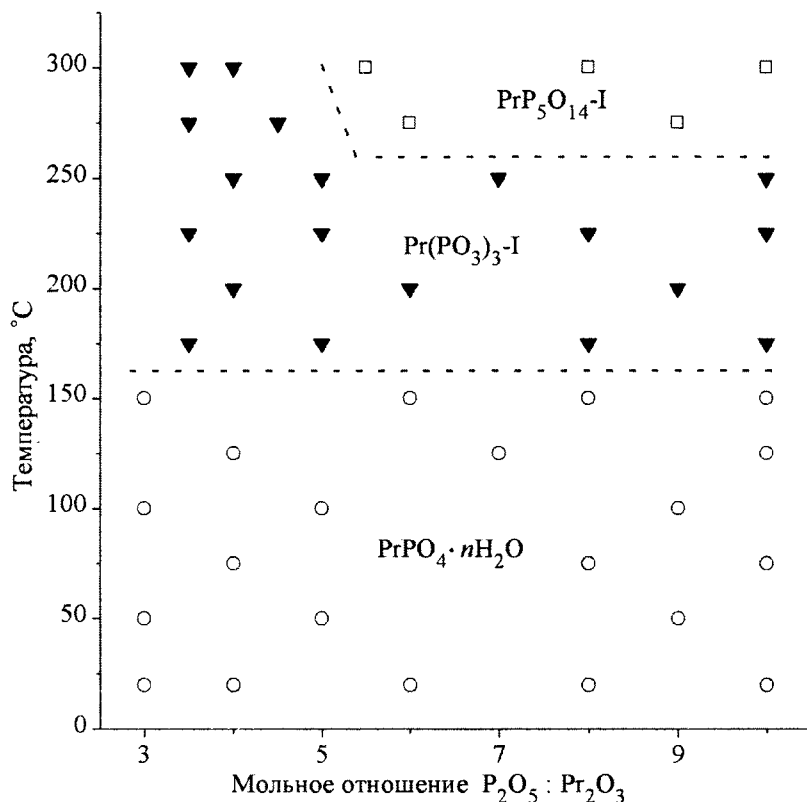
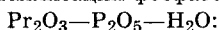


Диаграмма полей кристаллизации фосфатов празеодима в системе



- — монофосфат  $\text{PrPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , ▼ — полифосфат  $\text{Pr}(\text{PO}_3)_3\text{-I}$ ,  
 □ — ультрафосфат  $\text{PrP}_5\text{O}_{14}\text{-I}$

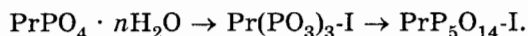
$\text{PrPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  характеризуется низкой растворимостью, поэтому его кристаллизация в исходных композициях начинается вскоре после смешения нитрата празеодима и фосфорной кислоты. Количественно процесс завершается после полного испарения азотной кислоты. Гексагональный монофосфат празеодима является единственной кристаллической фазой в системе вплоть до 150 °C. При этом содержание кристаллизационной воды в соединении уменьшается практически до нуля. На воздухе  $\text{PrPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  легко теряет воду, имеющую цеолитную природу, а при нагревании выше 600 °C переходит в безводный моноклинный  $\text{PrPO}_4$ , который принадлежит семейству фосфатов  $\text{LnPO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Dy}$ ), кристаллизующихся в моноклинной сингонии с пространственной группой  $P2_1/n$  [2, 16—18] (см. таблицу).

$\text{Pr}(\text{PO}_3)_3$ . При повышении температуры смесей до 175 °C  $\text{PrPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  постепенно растворяется, в системе появляются кристаллы в виде удлиненных призм. Согласно данным РФА, эти кристаллы принадлежат полифосфа-

ту празеодима  $\text{Pr}(\text{PO}_3)_3$  (форма I), получение и кристаллографические характеристики которого описаны в работах [3, 16—20]. Полифосфат  $\text{Pr}(\text{PO}_3)_3$  относится к семейству  $\text{Ln}(\text{PO}_3)_3\text{-I}$  ( $\text{Ln} = \text{La—Gd}$ ), соединения которого кристаллизуются в ромбической сингонии (см. таблицу). Как следует из данных рисунка, полифосфат празеодима является стабильной фазой и обнаруживается во всех смесях вплоть до  $250^\circ\text{C}$ . В композициях с близким к стехиометрическому составом ( $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Pr}_2\text{O}_3 = 3 : 1$ )  $\text{Pr}(\text{PO}_3)_3\text{-I}$  является единственной кристаллической фазой и при  $275^\circ\text{C}$ , и при  $300^\circ\text{C}$ . В то же время в указанном температурном интервале в составах с избытком фосфорной кислоты полифосфат метастабилен.

**$\text{PrP}_5\text{O}_{14}$ .** При длительном выдерживании смесей с избыточным содержанием фосфорной кислоты ( $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Pr}_2\text{O}_3 > 5$ ) при  $275^\circ\text{C}$  в системе появляются кристаллы в виде тонких скошенных призм. В соответствии с данными РФА, кристаллизующееся вещество — ультрафосфат  $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$  (форма I).  $\text{PrP}_5\text{O}_{14}\text{-I}$  является стабильной фазой в этих условиях и при  $300^\circ\text{C}$ . Получение, свойства и особенности кристаллической структуры ультрафосфата празеодима детально рассмотрены в работах [3, 4, 17]. Он принадлежит семейству ультрафосфатов  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}\text{-I}$  ( $\text{Ln} = \text{La—Tb}$ ), соединения которого кристаллизуются в моноклинной сингонии (см. таблицу).

Таким образом, все три фосфата празеодима, синтезированные в ходе эксперимента, являются стабильными фазами. При этом фосфаты, кристаллизующиеся в системе  $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$  в порядке уменьшения влагосодержания смесей и (или) повышения температуры, можно расположить в следующий ряд:



Следует отметить также, что в системе  $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$ , в отличие от ранее изученных в работах [5—13], не установлено образования кислых фосфатов и олигофосфатов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием метода тонкого слоя в интервале температур  $20\text{—}300^\circ\text{C}$  изучены фазовые равновесия в открытой системе  $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$  при мольном соотношении реагентов  $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Pr}_2\text{O}_3 = (3\text{—}10) : 1$ . Установлено, что фосфаты празеодима, кристаллизующиеся в этой системе в порядке уменьшения влагосодержания смесей и (или) повышением температуры, можно расположить в следующий ряд:  $\text{PrPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pr}(\text{PO}_3)_3\text{-I}$ ,  $\text{PrP}_5\text{O}_{14}\text{-I}$ . Показано, что в условиях эксперимента празеодим, в отличие от большинства трехвалентных металлов, не образует кислых фосфатов и олигофосфатов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Hezel A., Ross D. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1967. Vol. 29, № 8. P. 2085—2089.
2. Репко В. П., Орловский В. П., Сафронов Г. М. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1971. Т. 7, № 2. С. 251—254.

3. *Bagieu-Beucher M.* Contribution a l'etude cristallographique des phosphates condenses des cations monovalents, bivalents et trivalents: These doct. Sci. phys. Grenoble, 1980. 380 p. (цит. по *Durif A.* Crystal chemistry of condensed phosphates. N. Y., 1995. 408 p.).
4. *Bagieu-Beucher M., Tranqui D.* // Bull. Soc. franc. miner. cristallogr. 1970. Т. 93, № 5—6. Р. 505—508.
5. *Селевич А. Ф., Лесникович А. И.* // Ж. неорган. химии. 1994. Т. 39, № 8. С. 1386—1390.
6. *Селевич А. Ф., Лесникович А. И.* // Ж. неорган. химии. 1995. Т. 40, № 5. С. 849—852.
7. *Селевич А. Ф., Лесникович А. И.* // Там же. № 11. С. 1907—1913.
8. *Селевич А. Ф., Ляхов А. С., Лесникович А. И.* // Ж. неорган. химии. 2000. Т. 45, № 2. С. 305—313.
9. *Selevich A. F., Ivashkevich L. S., Lyakhov A. S., Lesnikovich A. I.* // Phosphorus Res. Bull. 2001. Vol. 12. P. 91—98.
10. *Selevich A. F., Lyakhov A. S., Lesnikovich A. I.* // Phosphorus Res. Bull. 2002. Vol. 13. P. 231—234.
11. *Selevich A. F., Khurs K. I., Lyakhov A. S., Lesnikovich A. I.* // Phosphorus Res. Bull. 2005. Vol. 19. P. 234—239.
12. *Селевич А. Ф., Ляхов А. С., Лесникович А. И.* // Свиридовские чтения: Сб. ст. Мн., 2005. Вып. 2. 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., Lesnikovich A. I.* // Phosphorus Res. Bull. 1999. Vol. 10. P. 171—176.
15. *Бондарь И. А., Виноградова Н. В., Демьянец Л. Н. и др.* Соединения редкоземельных элементов: Силикаты, германаты, фосфаты, арсенаты, ванадаты. М., 1983. 288 с.
16. *Mooney R. C. L.* // Acta crystallogr. 1950. Vol. 3. P. 337—340.
17. *Литвин Б. Н., Маслобоев В. А.* Редкоземельные фосфаты. Л., 1989. 208 с.
18. *Averbuch-Pouchot M.-T., Durif A.* Topics in phosphate chemistry. Singapore, 1996. 404 p.
19. *Мельников П. П., Комисарова Л. Н., Бутузова Т. А.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1981. Т. 17, № 11. С. 2110—2112.
20. *Durif A.* Crystal chemistry of condensed phosphates. N. Y., 1995. 408 p.

УДК 548.736

К. А. СЕЛЕВИЧ, Л. С. ИВАШКЕВИЧ, А. Ф. СЕЛЕВИЧ

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\beta$ - $\text{FeHP}_2\text{O}_7$

Кислые дифосфаты трехвалентных металлов состава  $\text{M}^{\text{III}}\text{HP}_2\text{O}_7$  являются исходными веществами для синтеза двойных дифосфатов  $\text{M}^{\text{III}}\text{M}^{\text{I}}\text{P}_2\text{O}_7$ , перспективных высокотемпературных ионообменников.

Настоящая работа посвящена изучению кристаллической структуры одного из соединений указанного ряда, а именно моногидродифосфата железа(III)  $\text{FeHP}_2\text{O}_7$ . Известны две кристаллические модификации этой соли. Структура одной из них изучена в работе [1] методом рентгеноструктурного анализа монокристалла ( $a = 7,346(3)$ ,  $b = 8,272(3)$ ,  $c = 8,270(4)$  Å;  $\gamma = 103,06(3)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,