

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.655.4'185

ОРТОФОСФАТЫ ЦЕРИЯ(IV) (ОБЗОР)

© 2021 г. Т. О. Козлова^а, А. Е. Баранчиков^а, В. К. Иванов^{а, *}

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: van@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 14.06.2021 г.

После доработки 05.07.2021 г.

Принята к публикации 06.07.2021 г.

Обзор посвящен анализу сведений о составе, структуре и свойствах аморфных и кристаллических ортофосфатов церия(IV), опубликованных в период с 1882 по 2020 гг. Обзор включает в себя информацию о комплексообразовании Ce(IV) в водных растворах, условиях формирования и характеристиках аморфных неорганических и органо-неорганических гидроортофосфатов церия(IV), структурном разнообразии кристаллических ортофосфатов церия(IV). Впервые проведено сопоставление строения и условий формирования ближайших химических аналогов ортофосфатов церия(IV) – ортофосфатов металлов IV группы и актинидов (тория и урана), на основании которого проанализированы возможности получения еще не описанных изоструктурных соединений церия(IV).

Ключевые слова: редкоземельные элементы, фосфаты, кристаллическая структура, аморфные соединения

DOI: 10.31857/S0044457X21120102

ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные элементы (РЗЭ) представляют собой группу из 17 элементов, включающую лантаниды La–Lu, Sc и Y. Ввиду схожего электронного строения и близости ионных радиусов химические свойства РЗЭ во многом совпадают. Все РЗЭ могут существовать в степени окисления +3, однако для некоторых элементов также характерны степени окисления +2 (Sm, Eu, Yb) и +4 (Ce, Pr, Tb) [1–5]. Редкоземельные элементы в степени окисления +3 легко образуют соединения с ортофосфат-анионами; в зависимости от радиуса катиона эти соединения могут кристаллизоваться в четырех структурных типах: монацит или рабдофан (характерны для легких лантанидов), ксенотим или черчит (характерны для тяжелых лантанидов) [6]. Примечательно, что одним из основных промышленных источников РЗЭ являются именно фосфатсодержащие соединения – монацитовые руды (Ln, Th)PO₄ и ксенотим YPO₄ [7, 8]. Ортофосфаты РЗЭ обладают рядом практически значимых свойств, в том числе высокой термической стабильностью (температура плавления ~2300°C), низкой теплопроводностью, высокими показателями преломления, высоким квантовым выходом люминесценции [9]. В связи с этим они находят применение в качестве люминофоров, сенсоров, катализаторов [10–14], матриц для захоронения радиоактивных

ядерных отходов, а также термостойких керамических материалов [15]. Среди ортофосфатов РЗЭ особое положение занимают соединения церия, включая монацит (CePO₄) и рабдофан (CePO₄ · xH₂O), которые встречаются в природе в виде минералов, а также могут быть получены синтетическим путем [16–21]. Сведения об особенностях их структуры [22–25] и практически значимых свойствах [26–29] подробно освещены в многочисленных научных публикациях.

Помимо ортофосфатов трехвалентного церия известны и ортофосфаты церия(IV) [30]. Несмотря на то, что электронная конфигурация Ce⁴⁺ ([Xe]) является более устойчивой по сравнению с Ce³⁺ ([Xe]4f¹), в природе ортофосфаты церия(IV) в составе минералов не встречаются. Узкий диапазон условий образования ортофосфатов церия(IV) обусловлен склонностью Ce(IV) к восстановлению до Ce(III) [31], а также высокой скоростью гидролиза Ce(IV) в водных средах с образованием чрезвычайно стабильного диоксида церия [32].

В настоящем обзоре впервые систематически рассмотрены сведения о составе, структуре и свойствах ортофосфатов церия(IV), охватывающие более чем вековой период развития химии этих соединений. Основные разделы обзора посвящены описанию представителей семейства ортофосфатов церия(IV), известных к настояще-

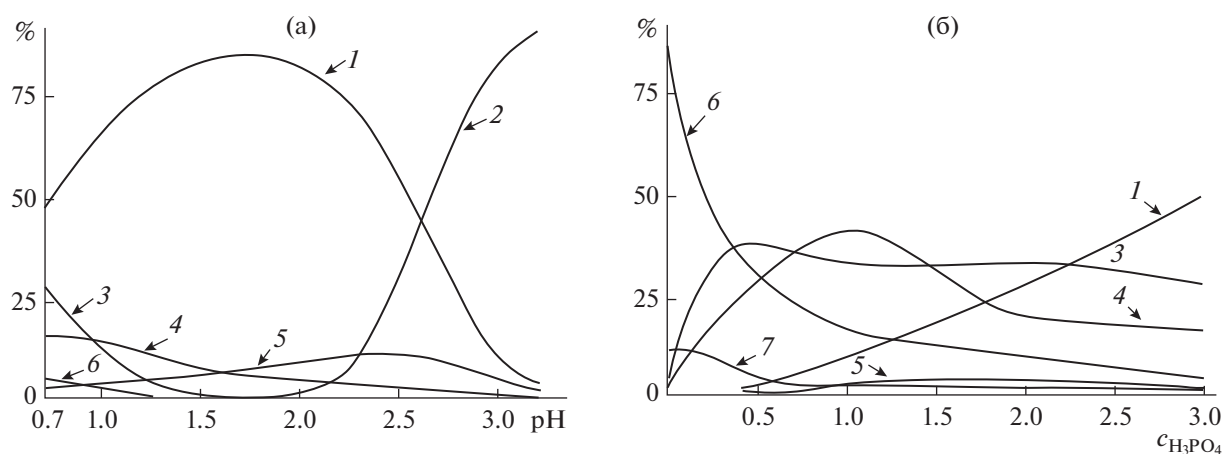


Рис. 1. Мольная доля комплексов фосфатов тория(IV) в зависимости от pH (а) и концентрации ортофосфорной кислоты (б). 1 – $\text{Th}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$, 2 – $\text{Th}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3(\text{HPO}_4)^{3-}$ или $\text{Th}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_3^{3-}$, 3 – $\text{Th}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2^{2+}$, 4 – $\text{ThOH}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2^+$, 5 – $\text{ThOH}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, 6 – $\text{ThOH}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}$, 7 – $\text{Th}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{PO}_4)^+$ [42].

му времени (аморфных и кристаллических гидроортофосфатов, кристаллических двойных и смешанных ортофосфатов церия(IV)).

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЦЕРИЯ(IV) В ОРТОФOSFATНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Синтез ортофосфатов церия(IV) обычно осуществляют методами мягкой химии при взаимодействии водных растворов солей церия(IV) с ортофосфорной кислотой или ее солями. Ортофосфорная кислота диссоциирует по трем ступеням ($K_1 = 10^{-2.13}$, $K_2 = 10^{-7.21}$, $K_3 = 10^{-12.36}$), и в зависимости от pH среды в ее растворах преимущественно присутствуют ионы H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} [33, 34]. В сильноконцентрированных растворах H_3PO_4 могут происходить процессы ее автопротолиза и поликонденсации [35, 36]. Среди четырехвалентных РЗЭ только соединения церия стабильны в водных растворах [31], однако данные о составе комплексов церия(IV) в фосфатных растворах до сих пор практически отсутствуют. Лебедев и Куляко [37] определяли состав и константы устойчивости фосфатных комплексов $\text{Ce}(\text{IV})$ в 3.25–15.00 М растворах H_3PO_4 измерением окислительного потенциала пары $\text{Ce}(\text{IV})$ – $\text{Ce}(\text{III})$. Было показано, что в таких условиях наиболее вероятно существование комплекса $\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3^+$, $\lg\beta_i^0 = 13.08 \pm 0.03$. В свою очередь, Кониг и Мейн [38] предполагали существование ионов $(\text{Ce}-\text{O}-\text{Ce})^{6+}$ в ортофосфатных растворах $\text{Ce}(\text{IV})$.

Необходимо отметить, что сведения о составе комплексов $\text{Ce}(\text{III})$ в растворах H_3PO_4 также крайне фрагментарны. Бирн и др. [39] отмечали, что комплексообразование $\text{Ce}(\text{III})$ в ортофосфор-

ной кислоте при низких значениях pH нужно рассматривать с учетом образования дигидро- и гидрофосфатных комплексов. Чиркст и Черемисина [40] показали, что состав растворов $\text{Ce}(\text{III})$ в H_3PO_4 существенно зависит от температуры и концентрации кислоты. Так, раствор, полученный растворением $\text{CePO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ в 4.5 М H_3PO_4 при температуре 25°C, содержит ионы $\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}$ и $\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2^+$ (62 и 36% соответственно). При температуре 80°C и концентрации ортофосфорной кислоты 1.2 М это соотношение меняется до 55 и 44% соответственно.

Данные о комплексах церия(IV) в растворах ортофосфорной кислоты полезно проанализировать, принимая во внимание сведения о комплексах $\text{Th}(\text{IV})$ – химического аналога $\text{Ce}(\text{IV})$ [41]. Авторами [42] был определен ионный состав фосфатных растворов тория(IV) в зависимости от pH и концентрации H_3PO_4 (рис. 1). Видно, что дигидроортофосфаты, в том числе гидроксодигидроортофосфаты, являются преобладающими ионными формами тория(IV) при низких значениях pH в разбавленных растворах ортофосфорной кислоты. С большой долей вероятности можно предположить, что аналогичные комплексы присутствуют и в фосфатных растворах церия(IV), получаемых в схожих условиях.

Недостаток информации о составе комплексов церия(IV) в фосфатных растворах затрудняет описание составов формирующихся из них твердофазных соединений, особенно аморфных. Аморфным ортофосфатам церия(IV), в том числе получаемым в виде гелей, посвящено достаточно большое число публикаций, выходящих в свет начиная с конца XIX века, однако большинство этих работ сфокусировано на практическом при-

менении этих материалов, но не на их составе и структуре.

АМОΡФНЫЕ ОРТОФОСФАТЫ ЦЕРИЯ(IV)

Впервые гелеобразные осадки аморфных ортофосфатов церия(IV) были получены Хартли [43] в 1882 г. смешением растворов фосфата натрия и нитрата (либо сульфата) церия(IV). Одному из продуктов синтеза была приписана формула $\text{Ce}_4^{\text{IV}}\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$. В 70-е гг. XX века Альберти и др. [44] было установлено, что аморфный продукт взаимодействия раствора сульфата церия(IV) с раствором ортофосфорной кислоты при соотношении $\text{P}/\text{Ce} = 2$ характеризуется волокнистой микроструктурой. Полученному соединению был приписан состав $\text{Ce}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Альберти и др. полагали это соединение церия(IV) кристаллическим, однако, согласно приведенным ими данным рентгенофазового анализа [44], продукт скорее следует назвать аморфным или слабозакристаллизованным, что подтверждают более поздние работы других авторов (например [45, 46]), воспроизводивших методику Альберти и др. [44]. Дель Рей-Буено и др. [45] исследовали термическое поведение волокнистого $\text{Ce}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и подтвердили достоверность приписанного ему в [44] состава. На основании результатов термического анализа они сделали вывод о том, что в интервале температур до 200°C из $\text{Ce}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ удаляется вода, а при температурах свыше 500°C происходит изменение степени окисления церия $+4$ на $+3$ и выделение кислорода. Отметим, что термолиз волокнистого гидроортофосфата тория(IV) $\text{Th}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, получаемого смешением раствора нитрата тория с раствором ортофосфорной кислоты [47], происходит без выделения кислорода с образованием при температурах свыше 400°C ThP_2O_7 , что было продемонстрировано Перез-Хименез и др. [48]. Барба и др. [49] исследовали протонную проводимость $\text{Ce}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, полученного по методике Альберти и др., и показали, что она определяется степенью гидратированности поверхности. Каскиола и др. [50] выявили, что при 20°C и относительной влажности 90% проводимость волокнистого $\text{Ce}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ составляет от 3×10^{-5} до 10^{-4} См/см и уменьшается до 5×10^{-7} См/см при относительной влажности 11%.

Волокнистую микроструктуру аморфных ортофосфатов церия(IV), получаемых в том числе в виде гелей, наблюдали и другие исследователи, однако механизм ее формирования достоверно не установлен и до недавнего времени вообще не изучался. Отметим, что сведения об одномерных неорганических материалах, получаемых прямым безтемплатным золь-гель методом, вообще крайне скудны. Известные к настоящему времени примеры, помимо аморфных ортофосфатов це-

рия(IV) и тория(IV), включают в себя гели пентаоксида ванадия [51] и AgVO_3 [52]. В 2018 г. Ёровым и др. [53] было высказано предположение, что гели ортофосфатов церия(IV), синтезированные смешением церийфосфатных растворов с водой или некоторыми апротонными растворителями, образуются по полимеризационному механизму [54]. Козловой и др. [55] был выполнен более детальный анализ механизма формирования гелей ортофосфатов церия(IV). При добавлении воды к церийфосфатному раствору, вероятно, происходит диссоциация групп $\text{P}-\text{O}-\text{H}$ комплексов ортофосфатов церия(IV), присутствующих в растворе, с образованием H_3O^+ и анионных комплексов дигидроортофосфатов церия(IV). Последние, будучи нуклеофильными, могут реагировать с другими аналогичными комплексами ортофосфатов церия(IV), образуя мостики $\text{Ce}-[\text{PO}_4]-\text{Ce}$, что является первым этапом образования церийфосфатного каркаса. Отметим, что при рассмотрении данного механизма стоит также учитывать склонность $\text{Ce}(\text{IV})$ к гидролизу [56] и поэтому принимать во внимание возможность частичного гидролиза связей $\text{Ce}-\text{O}-\text{P}$ с последующим образованием связей $\text{Ce}-\text{O}-\text{H}$ и $\text{Ce}-\text{O}-\text{Ce}$, что наблюдается для ортофосфатов некоторых других четырехвалентных металлов [57, 58].

При этом pH реакционной среды может влиять на скорость гидролиза связей $\text{Ce}-\text{O}-\text{P}$ и диссоциации комплексов ортофосфатов церия(IV) и, как следствие, определять скорость образования геля. Для подтверждения данной гипотезы Козловой и др. [55] были изучены условия формирования монолитных гелей ортофосфатов церия(IV) в зависимости от состава и объема гелирующего агента (вода, водные растворы H_3PO_4 , HNO_3 или H_2SO_4), добавляемого к церийфосфатному раствору. Использование растворов минеральных кислот вместо воды замедляло процесс гелеобразования, что согласуется с наблюдениями Пармара и др. [59], сделанными при исследовании гелеобразования ортофосфатов тория(IV). Было показано, что при использовании 3 М раствора ортофосфорной кислоты могут быть получены монолитные гели, в которых на один атом церия в церийфосфатном каркасе приходится около 20000 молекул воды. Ёровым и др. [53], а также Козловой и др. [55] из монолитных гелей ортофосфатов церия(IV) методом сверхкритической сушки были получены аэрогели, обладающие рекордной для класса неорганических неуглеродных аэрогелей геометрической плотностью 1 мг/см^3 . Методом малоуглового рассеяния нейтронного излучения (МУРН) на мезоскопическом уровне была проанализирована структура полученных аэрогелей. Было показано, что скорость формирования гелей влияет на размер элементов структуры аэрогелей ортофосфатов це-

рия(IV) — чем выше скорость конденсации, тем меньший размер имеют рассеивающие неоднородности.

Метод МУРН имеет ограничения для исследований гидратированных гелей из-за некогерентного рассеивания на ядрах водорода. Амарантовым и др. [60] впервые был использован метод малоуглового рассеяния рентгеновского излучения для изучения структуры гелей ортофосфатов церия(IV), полученных из растворов с различными концентрациями церия и не подвергавшихся сушке. Было показано, что увеличение концентрации церия в исходных растворах приводит к уменьшению расстояния между рассеивающими неоднородностями в получаемых гелях ортофосфатов церия(IV), а также к увеличению степени агрегации и изменению структуры гелей от объемного к поверхностному фракталу.

Большинство работ, связанных с исследованиями аморфных ортофосфатов церия(IV), посвящены анализу их возможных практических приложений, связанных прежде всего с ионообменными процессами. Первыми анализ ионообменных свойств аморфных ортофосфатов церия(IV) выполнили в середине XX века Виссерс и Рокко [61]. Ларсен и Цилли [62] синтезировали гель ортофосфата церия(IV), которому формально был приписан состав $\text{Ce}_3(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$. Было показано, что полученное соединение способно к обмену ионов H^+ на Li^+ , Na^+ и K^+ , при этом рассчитанная стандартная энтальпия реакций составила 0.87 ± 0.13 , 0.75 ± 0.15 и -0.15 ± 0.03 ккал/моль соответственно. Альберти и др. [44, 63] исследовали ионообменные характеристики волокнистого $\text{Ce}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Измеренная ионообменная емкость гидроортофосфата церия(IV) составила 5 мэкв/г. Хаяши и др. [64] показали, что селективность ионного обмена на $\text{Ce}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ возрастает в следующей последовательности: $\text{Na}^+ \ll \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$, $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$. Альберти и др. [65] на основании результатов экспериментов по изучению сорбции на $\text{Ce}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ предположили, что в структуре данного ионообменного материала присутствует около 25–30% позиций, занятых протонами, способными к обмену. Значение ионообменной емкости гидроортофосфата церия(IV), полученного по методике Альберти и др., не уступает и в ряде случаев превосходит соответствующие значения для известных неорганических ионообменных материалов [66]. Для практического применения, в том числе для целей хроматографии, Альберти и др. [67] на основе волокнистого гидроортофосфата церия(IV) получили ионообменную бумагу, обладающую высокой механической прочностью и химической стабильностью, а также высокой селективностью по отношению к катионам K^+ , Cs^+ , Rb^+ , Ag^+ , Fe^{2+} и Pb^{2+} . Альберти и Костантино [47]

предложили использовать в аналогичных целях волокнистый гидроортофосфат тория(IV), имеющий, однако, более низкую ионообменную емкость по сравнению с цериевым аналогом — 3.7 мэкв/г. Анил и Чаудри [68] синтезировали гидроортофосфаты тория(IV) по методикам, близким к методике Альберти и Костантино [47], однако имеющие повышенные величины ионообменной емкости — до 4.54 мэкв/г.

Хаяши и др. [46] разработали эффективный метод извлечения катионов стронция из радиоактивных водных растворов волокнистым $\text{Ce}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, включающий в себя гидротермальную обработку реакционной смеси при температурах до 250°C. Было показано, что в ходе гидротермальной обработки меняется структура исходного гидроортофосфата церия(IV) и формируется продукт предполагаемого состава $(\text{Ce}_{2-2y}\text{Ce}_y\text{Sr}_y^{2+})(\text{PO}_4)_2$, имеющий структуру, близкую структуре монацита.

Романчук и др. [69] было продемонстрировано, что сорбент на основе волокнистого гидроортофосфата церия(IV) способен формироваться при непосредственном добавлении церийфосфатного раствора к жидким радиоактивным отходам. Наибольшая степень извлечения радионуклидов из реакционных сред, в том числе из модельных растворов реальных радиоактивных отходов, была зафиксирована для Th(IV). Было показано [69], что отжиг получаемого сорбента, содержащего торий, при температуре 1200°C приводит к кристаллизации замещенного ортофосфата церия(III) со структурой монацита — стабильной матрицы для иммобилизации радиоактивных отходов [15, 22, 26, 27].

В 2000-е гг. был издан ряд работ, посвященных исследованию гибридных ионообменных материалов на основе волокнистых ортофосфатов церия(IV) и органической составляющей. Сочетание органической и неорганической компонент способствует достижению высокой воспроизводимости ионообменных свойств материалов на основе ортофосфатов церия(IV), а также обеспечивает их долговременную химическую и механическую стабильность [70–72]. Варшней и др. [73] показали, что величина адсорбции щелочно-земельных и тяжелых металлов на волокнистом ортофосфате церия(IV) зависит от присутствия и типа поверхностно-активных веществ (ПАВ) в растворе. Так, мицеллы анионных ПАВ уменьшали адсорбцию тяжелых металлов (кроме Hg(II)) на ортофосфате церия(IV) при неизменной величине адсорбции щелочноземельных металлов. Напротив, мицеллы катионных и неионогенных ПАВ увеличивали адсорбцию как щелочноземельных, так и тяжелых металлов. В дальнейшем Варшней, Икбал и Сома синтезировали органические композиты на основе волокнистого ортофосфата церия(IV), в которых в каче-

стве органической составляющей выступали поверхностно-активные вещества, а именно: додецилсульфат натрия [74], Тритон X-100 [75], N-додецилпиридиний хлорид [76], цетилпиридиний хлорид [77], бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия [78], додецилбензолсульфонат натрия [79]. Для получения композитов раствор 0.05 М сульфата церия в объемном соотношении 1 : 2 при нагревании прикапывали к 6 М раствору ортофосфорной кислоты и соответствующего ПАВ. Полученную суспензию выдерживали в течение 3.5 ч при температуре 60°C, затем промывали до pH ~ 4 и высушивали. В H⁺-форму полученный материал переводили обработкой в 1 М HNO₃ в течение 24 ч [80]. Катионообменная емкость волокнистого ортофосфата церия(IV) без добавления ПАВ составила 1.3 мэкв/г по отношению к Na⁺; использование ПАВ позволило увеличить емкость до 2.12–3.15 мэкв/г в зависимости от концентрации и типа ПАВ. Повышение ионообменной емкости гибридных материалов авторы связали с увеличением межслоевого пространства в структуре ортофосфата церия(IV) вследствие интеркаляции ПАВ, а также с уменьшением поверхностного натяжения между твердой и жидкой фазами. Было установлено, что полученные органо-неорганические материалы перспективны для применения в областях, связанных с очисткой воды, поскольку обладают селективностью по отношению к ионам тяжелых металлов, включая Pb(II) и Hg(II) [74, 79]. Эл-Азони и др. [80] показали, что композит ортофосфат церия(IV)–Тритон X-100 может быть использован для эффективного разделения Cr(III) и Cr(VI): в разбавленной HCl Cr(III) прочно связывается с таким композитом, в то время как Cr(VI) остается в растворе. Ионообменная емкость материала составила 2.1 мэкв/г по отношению к Cr(III).

Аналогичные исследования были проведены с использованием других органических составляющих композитов, в том числе полимерных соединений, в частности, были получены композиты на основе аморфного ортофосфата церия(IV) и акрилонитрила (2.86 мэкв/г) [81], акриламида (2.6 мэкв/г) [82], пектина (1.5 мэкв/г) [83]. Для сравнения величины ионообменной емкости для аналогичных композитов ортофосфат тория(IV)–акриламид и ортофосфат тория(IV)–пектин составили 2.0 [76] и 1.57 мэкв/г [83] соответственно.

Метуолли и др. с использованием схожих синтетических подходов получили композиты ортофосфат церия(IV)–полиакриламид [84] и ортофосфат церия(IV)–полиакрилонитрил [85]. Было показано, что такие материалы перспективны для извлечения и разделения радиоактивных изотопов ⁶⁰Co, ¹³⁴Cs, ¹⁵²+¹⁵⁴Eu.

Шакшуки и др. [86] для получения органо-неорганического церийфосфатного композита ис-

пользовали несколько иной подход – предварительно синтезированный волокнистый ортофосфат церия(IV) состава Ce(HPO₄)₂ · 2.9H₂O (ионообменная емкость 5.21 мэкв/г) вымачивали в этанольном растворе бензимидазола в течение 3 сут. В результате полимеризации бензимидазола происходило формирование целевого продукта. При этом полимеризация, по мнению авторов, была обусловлена *in situ* окислением мономера за счет частичного восстановления ионов Ce(IV), присутствующих в неорганической матрице.

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ОРТОФОСФАТЫ ЦЕРИЯ(IV): ГИДРООРТОФОСФАТЫ

Интерес к кристаллическим ортофосфатам церия(IV), согласно имеющимся литературным данным, возник примерно в то же время, что и к аморфным. В частности, Херман и Клирфилд [87] добавлением ортофосфорной кислоты к раствору (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ при нагревании получили шесть кристаллических ортофосфатов церия(IV) различного брутто-состава за счет варьирования условий синтеза. Достоверность определения состава этих соединений в более поздних работах ставилась под сомнение [88, 89]. Херман и Клирфилд [87] продемонстрировали, что полученные соединения состава Ce(OH)_{0.45}(PO₄)_{0.45}(HPO₄)_{1.1} · 0.33H₂O, Ce(OH)_{0.375}(PO₄)_{0.375}[(NH₄)_{0.09}H_{1.16}(PO₄)_{1.25}] · 0.25H₂O и Ce(NH₄PO₄)_{0.44}(HPO₄)_{1.56} проявляют ионообменные свойства в щелочной среде и характеризуются значениями ионообменной емкости около 3–4 мэкв/г.

Цухако и др. [90] из суспензии CeO₂ в 85%-ной H₃PO₄ в гидротермальных условиях получили неопределенный ранее кристаллический ортофосфат церия(IV), которому на основании данных ИК-спектроскопии, рентенофазового и термогравиметрического анализа приписали состав Ce(HPO₄)₂ · 2H₂O. Было показано, что данное соединение имеет слоистую структуру с межслоевым расстоянием 18.0 Å, которое обратимо изменяется в зависимости от влажности атмосферы. Авторы [90] также продемонстрировали, что Ce(HPO₄)₂ · 2H₂O является эффективным сорбентом ионов аммония.

В 2005 г. Назарали и др. [91] было впервые достоверно охарактеризовано соединение состава Ce(PO₄)(HPO₄)_{0.5}(H₂O)_{0.5} и решена его структура¹. Синтез осуществляли гидротермальной обработкой нанокристаллического диоксида церия в разбавленной ортофосфорной кислоте. Было показано, что структура нового гидроортофосфата

¹ Параметры кристаллических структур, представленных в настоящем обзоре, даны в единой таблице “Состав и структурные параметры ортофосфатов церия(IV) и их структурных аналогов” (табл. 1).

Таблица 1. Состав и структурные параметры ортофосфатов церия(IV) и их изоструктурных аналогов

№	Состав	Пр. гр.	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	α , β , γ , град
1	Ce(PO ₄) _{1.5} (H ₂ O)(H ₃ O) _{0.5} (H ₂ O) _{0.5} [89]	<i>C2/c</i>	15.7058(17)	9.6261(9)	10.1632(4)	$\beta = 121.623(7)$
2	Ce(PO ₄)(HPO ₄) _{0.5} (H ₂ O) _{0.5} [91]	<i>C2/c</i>	21.0142(3)	6.55082(7)	6.94382(6)	$\beta = 91.983(1)$
3	U ₂ (PO ₄) ₂ HPO ₄ · H ₂ O [96]	<i>C2/c</i>	21.148(7)	6.611(2)	6.990(3)	$\beta = 91.67(3)$
4	Th ₂ (PO ₄) ₂ HPO ₄ · H ₂ O [99]	н.у.*	21.368(2)	6.695(1)	7.023(1)	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
5	(NH ₄) ₂ Ce(PO ₄) ₂ · H ₂ O [129]	<i>Imma</i>	6.88940(9)	6.88860(9)	17.723(2)	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
6	(NH ₄) ₂ Th(PO ₄) ₂ · H ₂ O [116]	<i>I4₁/amd</i>	7.0192(4)	7.0192(4)	17.9403(8)	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
7	NH ₄ Ce ₂ (PO ₄) ₃ [115]	<i>C2/c</i>	17.4719(4)	6.7693(1)	7.9929(1)	$\beta = 102.873(1)$
8	NH ₄ Th ₂ (PO ₄) ₃ [116]	<i>C2/c</i>	17.7238(5)	6.90676(12)	8.15603(32)	$\beta = 102.1047(26)$
9	KTh ₂ (PO ₄) ₃ [117]	<i>C2/c</i>	17.57	6.863	8.138	$\beta = 101.46$
10	Na ₁₀ Ce ₂ (PO ₄) ₆ (Na ₅ Ce(PO ₄) ₃) [132]	<i>P2₁2₁2₁</i>	6.9375(14)	16.215(3)	18.765(4)	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
11	K ₂ Ce(PO ₄) ₂ [134]	<i>P2₁/n</i>	9.1060(4)	10.8160(5)	7.6263(4)	$\beta = 111.155(2)$
12	K ₂ Ce(PO ₄) ₂ (<i>t</i> = 610°C) [136]	<i>Imma</i>	6.8363(3)	6.8369(3)	17.5090(1)	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
13	K ₂ Ce(PO ₄) ₂ (<i>t</i> = 610°C) [136]	<i>I4₁/amd</i>	6.83662(3)	6.83662(3)	17.5091(1)	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
14	K ₂ Th(PO ₄) ₂ [138]	<i>P2₁/n</i>	9.1956(4)	10.9562(3)	7.7114(3)	$\beta = 111.437(4)$
15	K ₂ Th(PO ₄) ₂ (<i>t</i> = 850°C) [137]	<i>I4₁/amd</i>	6.9593(2)	6.9593(2)	17.6699(9)	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
16	K ₄ CeZr(PO ₄) ₄ [139]	<i>I4₁/amd</i>	6.7039(9)	6.7039(9)	17.065(3)	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
17	Ce(OH)PO ₄ [145]	<i>Cmce</i>	6.9691(3)	9.0655(4)	12.2214(4)	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
18	Th(OH)PO ₄ [148]	<i>Cmca</i>	7.1393(2)	9.2641(2)	12.5262(4)	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
19	U(OH)PO ₄ [148]	<i>Cmca</i>	7.0100(2)	9.1200(2)	12.3665(3)	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
20	Ce ₂ O(PO ₄) ₂ [145]	<i>Cmce</i>	7.0220(4)	8.9894(5)	12.544(1)	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
21	Th ₂ O(PO ₄) ₂ [148]	<i>Cmca</i>	7.1691(3)	9.2388(4)	12.8204(7)	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
22	U ₂ O(PO ₄) ₂ [151]	<i>Cmca</i>	7.088	9.037	12.702	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
23	Np ₂ O(PO ₄) ₂ [151]	<i>Cmca</i>	7.038	9.015	12.603	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
24	β -Zr ₂ O(PO ₄) ₂ [153]	<i>Cmca</i>	6.624(1)	8.637(2)	11.872(2)	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
25	(NH ₄)[CeF ₂ (PO ₄)] [159]	<i>P2₁/m</i>	6.660(2)	5.875(2)	7.177(3)	$\beta = 114.31(2)$
26	(NH ₄)[CeF ₂ (AsO ₄)] [168]	<i>P2₁/m</i>	6.7758(2)	6.0181(2)	7.1315(2)	$\beta = 113.832(2)$
27	[(CH ₂) ₂ (NH ₃) ₂] _{0.5} [CeF ₃ (HPO ₄)] [160]	<i>P₁</i>	6.248(2)	7.079(2)	8.794(3)	$\alpha = 103.92(2)$ $\beta = 100.84(2)$ $\gamma = 110.28(2)$

* Не указано.

церия(IV) является слоистой и представлена двойными слоями [Ce(PO₄)⁺]_n. Каждый атом церия связан с четырьмя ортофосфатными группами, образующими одну сторону слоя, и с одной ортофосфатной группой на противоположной стороне этого слоя. Между слоями находятся гидроортофосфатные группы HPO₄²⁻ и молекулы воды. Особенностью структуры этого соединения являются два варианта координации атомов церия, которые помимо ортофосфатных групп сочленены либо с гидроортофосфатной группой и молекулой воды, либо с двумя гидроортофосфатными группами (рис. 2). При этом последние

прочно связывают слои вместе, что затрудняет интеркаляцию ряда соединений, например аминов, в межслоевое пространство.

Назарали и др. [91] установили, что ранее авторами [92] гидротермальной обработкой волокнистого аморфного ортофосфата церия(IV) в среде ортофосфорной кислоты был синтезирован аналогичный слоистый гидроортофосфат церия(IV), однако ему был ошибочно приписан состав Ce(HPO₄)(PO₄)_{0.5}(OH)_{0.5}. Хаяши и др. [92] показали, что продукт гидротермального синтеза имеет ионообменную емкость, в несколько раз меньшую, чем емкость исходного аморфного соедине-

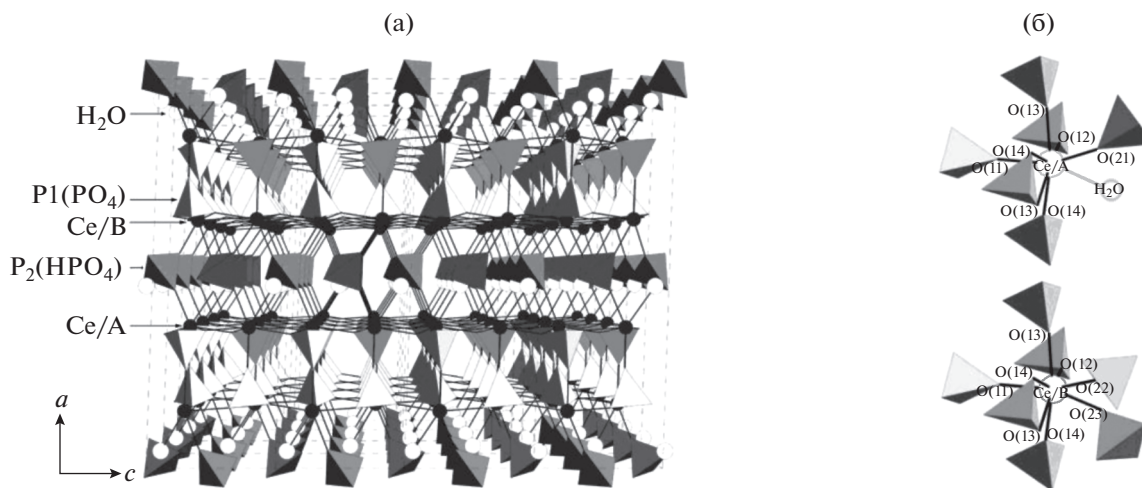


Рис. 2. Структура $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (а) и фрагмент структуры $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (б), иллюстрирующий различную координацию атомов церия [91, 126].

ния (1 и 4.5 мэкв/г соответственно), что согласуется с наблюдениями Назарали и др. [91].

Шекунова и др. [93] исследовали влияние содержания ортофосфорной кислоты в реакционной среде на состав продуктов гидротермальной обработки аморфных гелей ортофосфата церия(IV). В частности, было обнаружено, что использование 11%-ного раствора H_3PO_4 приводит к кристаллизации $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$, что согласуется с результатами Хаяши и др. [92], а гидротермальная обработка в воде – к формированию $\text{Ce}(\text{PO}_4) \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Для получения $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ Назарали и др. [88, 89] успешно апробировали и другой синтетический подход, который заключался в гидротермальной обработке раствора $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ в смеси разбавленных азотной и ортофосфорной кислот при 95°C в течение 5 сут. Оказалось, что в этом случае кристаллизация $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ проходит через стадию формирования стабильного однофазного продукта состава $\text{Ce}(\text{PO}_4)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_3\text{O})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$, структура которого была решена методом монокристаллической рентгеновской дифракции. Особенностью данного соединения является наличие туннелей, расположенных вдоль оси c и содержащих молекулы воды и катионы H_3O^+ (рис. 3). Трансформацию $\text{Ce}(\text{PO}_4)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_3\text{O})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ в $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ в ходе старения реакционной смеси авторы объяснили процессами растворения-рекристаллизации. Назарали и др. отметили, что полученные ими структурные данные совпадают с результатами работы [94], авторы которой, однако, приписали продукту синтеза неверный состав – $\text{Ce}(\text{OH})_{1.62}(\text{NH}_4\text{HPO}_4)_{0.35}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{0.68}(\text{PO}_4)_{0.45} \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$. Наличие туннелей и присутствие в них H_3O^+ обуслов-

ливает способность $\text{Ce}(\text{PO}_4)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_3\text{O})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ к ионному обмену, что согласуется с выводами Хермана и Клирфилда [94]. Назарали и др. [89] показали, что селективность ионного обмена уменьшается в ряду $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ = \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ и связали это со стерическими факторами.

В работе [95] были изучены сорбционные свойства $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ по отношению к радионуклидам ^{239}Np , ^{241}Am , ^{233}U , ^{232}U , ^{234}Th , ^{90}Sr , ^{137}Cs в зависимости от pH среды. Было установлено, что сорбция актинидов происходит только на поверхности $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ без их встраивания в структуру соединения.

Идентичное гидроортофосфату церия(IV) $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ соединение номинального состава $\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ было получено Бранделом и др. [96] при взаимодействии смеси 1 М раствора $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ с 5 М раствором ортофосфорной кислоты и 2 М раствором азотной кислоты в гидротермальных условиях при 150°C в течение минимум одной недели.

Сато и др. [97, 98] показали, что $\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ является полупроводником с шириной запрещенной зоны ~ 2.7 эВ и имеет низкую активность в реакциях каталитического окисления органических соединений. При этом коэффициент поглощения УФ-излучения у гидроортофосфата церия(IV) оказался выше по сравнению с CePO_4 и CeP_2O_7 , что в совокупности с другими перечисленными факторами делает $\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ перспективным компонентом солнцезащитной косметики.

Для $\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ известны изоструктурные торий- и урансодержащие аналоги. Дашо и др. [99] получали $\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ двумя

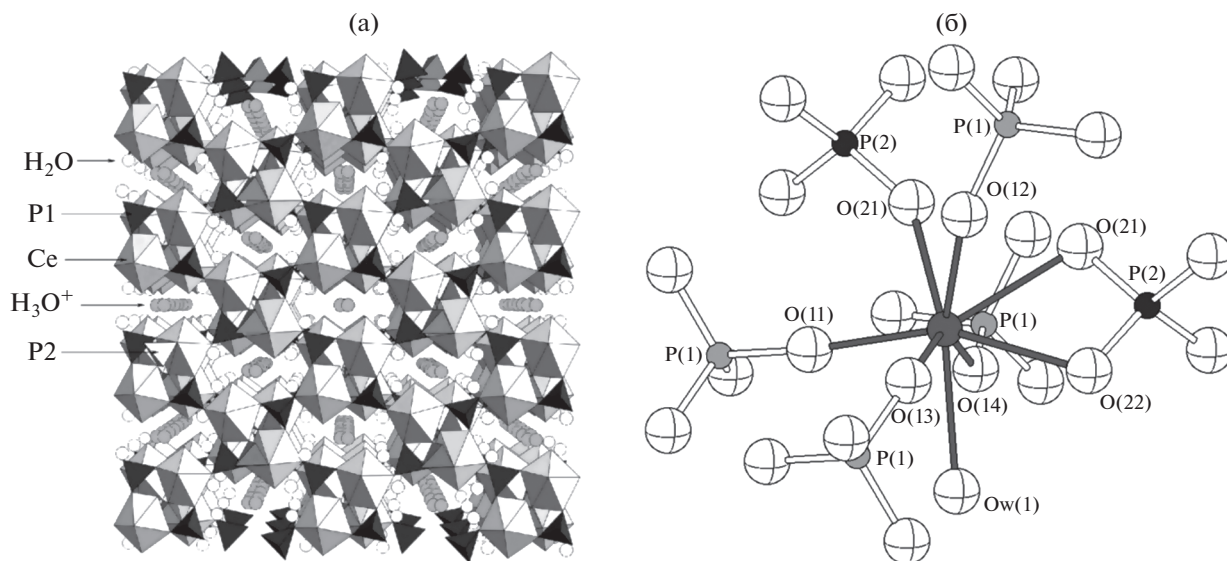


Рис. 3. Структура $\text{Ce}(\text{PO}_4)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_3\text{O})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (а) и координационное окружение атома церия в структуре (б) [88, 89]. Ow – атомы кислорода в молекуле воды.

способами: гель, сформированный при смешении растворов нитрата или хлорида тория и ортофосфорной кислоты в мольном соотношении $\text{Th} : \text{PO}_4 = 2 : 3$, нагревали в закрытой емкости при $150\text{--}160^\circ\text{C}$ в течение нескольких часов либо выдерживали при 160°C в автоклаве в течение месяца. Примечательно, что структура полученного продукта была описана в ромбической сингонии, отличной от сингонии $\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, однако Брандел и др. [96] показали, что разница в описании может быть обусловлена незначительным искажением элементарной ячейки $\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ вследствие различия в ионных радиусах тория и церия ($r_{\text{Th}^{4+}}^{\text{VII}} = 0.100$ нм и $r_{\text{Ce}^{4+}}^{\text{VII}} = 0.092$ нм).

Сальвадо и др. [100] сообщили о получении $\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ гидротермальной обработкой смеси H_3PO_3 и $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, однако их результаты решения структуры продукта синтеза не совпали с кристаллографическими данными, представленными Дашо и др. [99] или Бранделом и др. [96] для соединения такого же состава.

Бранделом и др. [96] был синтезирован изоструктурный аналог торий- и церийсодержащих фаз состава $\text{U}_2(\text{PO}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ гидротермальной обработкой UCl_4 или UO_2 в растворе ортофосфорной кислоты, а также термогидролизом $\text{U}(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Полученная фаза была описана в моноклинной сингонии, как и $\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($r_{\text{U}^{4+}}^{\text{VII}} = 0.095$ нм и $r_{\text{Ce}^{4+}}^{\text{VII}} = 0.092$ нм).

Дашо и др. [101] были предприняты попытки получения твердых растворов $\text{Th}_{2-x/2}\text{An}_{x/2}(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (An = U, Np, Pu) гидротермальной обработ-

кой гелеобразных осадков, полученных при смешении кислых растворов актинидов с ортофосфорной кислотой. Данный подход оказался результативным при использовании мольных соотношений $\text{An}/\text{Th} \leq 1$.

Среди возможных структурных аналогов гидроортофосфатов церия(IV) достоверно установлены состав и структура некоторых соединений тория и металлов 4 группы Периодической системы Д.И. Менделеева. В отличие от $\text{Ce}(\text{HPO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, структурные данные для которого отсутствуют, кристаллические гидроортофосфаты $\text{M}^{\text{IV}}(\text{HPO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (M = Ti, Hf, Zr) достаточно подробно изучены. В частности, различают α - и γ -модификации при $x = 1$ и 2 соответственно. Определение структур соединений ряда $\text{M}^{\text{IV}}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (M = Ti, Hf, Zr) показало, что они образованы слоями $[\text{M}^{\text{IV}}(\text{HPO}_4)_2]_\infty$ из слегка искаженных октаэдров $\text{M}^{\text{IV}}\text{O}_6$ и полиэдров HPO_4 . С увеличением радиуса катиона происходит линейное увеличение параметров и объема элементарной ячейки с сохранением исходной сингонии. В межслоевом пространстве находятся молекулы воды [102, 103], а расстояние между слоями составляет ~ 7.6 Å. Для соединений состава $\text{M}^{\text{IV}}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (или $\text{M}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, M = Ti, Hf, Zr) межслоевое расстояние существенно больше (~ 12 Å) ввиду присутствия в нем дигидроортофосфатных групп [103, 104].

Сальвадо и др. [105] определили структуру $\text{Th}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, полученного из смеси $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и H_3PO_3 в гидротермальных условиях. Структура $\text{Th}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ представля-

ет собой трехмерный каркас, сформированный полиэдрами $\text{ThO}_6\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$, с небольшими каналами и совершенно отличается от структуры слоистого α -фосфата циркония $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, семейство гидроортофосфатов церия(IV) к настоящему моменту включает всего два соединения – $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ и $\text{Ce}(\text{PO}_4)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_3\text{O})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$. Примечательно, что возможность получения средних ортофосфатов церия(IV), равно как и ортофосфатов актинидов, до сих пор надежно не установлена [106, 107]. При этом количество работ, посвященных ортофосфатам церия(IV), содержащим несколько различных катионов или анионов, с каждым годом увеличивается.

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ОРТОФОСФАТЫ ЦЕРИЯ(IV): ДВОЙНЫЕ СОЛИ

Многочисленные работы Орловой и др. [108–111] посвящены получению и изучению соединений общего состава $\text{A}^1\text{Ce}_2^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{A}^1 = \text{Li}–\text{Cs}$) и $\text{E}_{0.5}\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{E} = \text{Mg}–\text{Ba}, \text{Cd}$). Предложен метод синтеза таких соединений, который заключается в осаждении разбавленной ортофосфорной кислотой из смеси растворов $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ и соли соответствующего металла с последующим высушиванием и отжигом осадков при температурах 600–1600°C в течение минимум 1 ч. Согласно данным, представленным в работах [108–111], полученные соединения кристаллизуются в структурном типе монацита и обладают незначительно большим объемом элементарных ячеек по сравнению с CePO_4 . Орловой и др. [112] также была получена группа изоструктурных двойным ортофосфатам церия(IV) монацитоподобных фаз состава $\text{E}_{0.5}\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{E} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}; \text{M} = \text{Np}, \text{Pu}$). Достоверность некоторых результатов, представленных Орловой и др., была подвергнута сомнению другими исследователями. В частности, Орловой и др. [113] было получено и описано в структурном типе монацита соединение $\text{BaCe}(\text{PO}_4)_2$, принадлежащее к группе двойных ортофосфатов церия(IV) общего состава $\text{E}\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{E} = \text{Mg}–\text{Ba}, \text{Cd}$). В работе [114] другими авторами аналогичным методом синтезирован “ $\text{BaCe}(\text{PO}_4)_2$ ” и показано, что, хотя дифрактограмма и соответствует структуре монацита, в продукте также присутствует примесь аморфной фазы, содержащая барий. Кроме того, данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии указывают на то, что церий в “ $\text{BaCe}(\text{PO}_4)_2$ ” находится в степени окисления +3, что не соответствует сведениям, представленным в работе Орловой и др. [113].

Шекуновой и др. [115] был синтезирован и достоверно структурно исследован двойной орто-

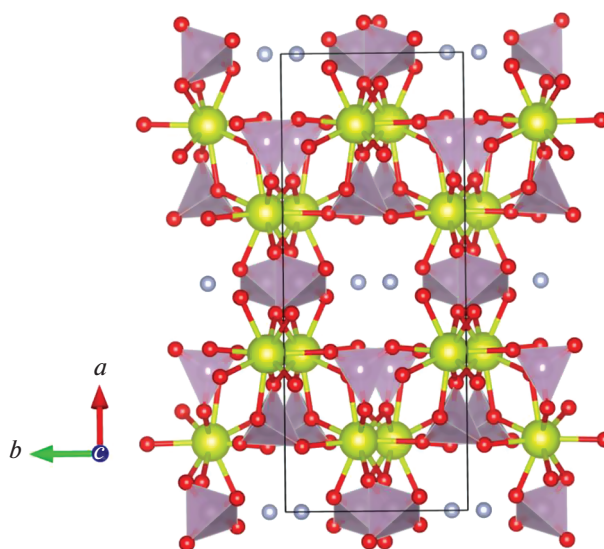


Рис. 4. Структура $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$. Желтым цветом обозначены атомы церия, светло-голубым – атомы азота, красным – атомы кислорода. Атомы фосфора находятся внутри тетраэдров PO_4 (обозначены фиолетовым цветом) [115].

фосфат церия(IV) состава $\text{A}^1\text{Ce}_2^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$, в качестве A^1 выступал катион аммония. Синтез осуществляли гидротермальной обработкой аморфного геля ортофосфата церия(IV) в среде 0.1–2 М раствора аммиака. Было показано, что полученный двойной ортофосфат церия(IV)-аммония $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ изоструктурен $\text{NH}_4\text{Th}_2(\text{PO}_4)_3$ [116] и $\text{KTh}_2(\text{PO}_4)_3$ [117], имеет каркасное строение и кристаллизуется в моноклинной сингонии в пр. гр. $C2/c$ (рис. 4). Отметим, что $\text{KTh}_2(\text{PO}_4)_3$ также имеет близкие с $\text{NaTh}_2(\text{PO}_4)_3$ параметры элементарной ячейки, однако последнее соединение было описано в пр. гр. Cc [118], что объясняется различным расположением катионов натрия и калия в соответствующих структурах [117]. Отметим, что к структурному типу $\text{NaTh}_2(\text{PO}_4)_3$ относится большое семейство изоструктурных соединений, в том числе уранового ряда, например, $\text{KU}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{NaU}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{LiU}_2(\text{PO}_4)_3$ [119, 120].

Изоструктурность двойных ортофосфатов тория(IV), содержащих в качестве второго катиона калий или аммоний, объясняется близкими значениями радиусов этих катионов (1.51 [121] и 1.54 Å [122] для K^+ K^+ = 8 соответственно). Исходя из этого, для $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ можно ожидать существование изоструктурного аналога $\text{KCe}_2(\text{PO}_4)_3$, в связи с чем корректность описания Орловой и др. [108] полученного ими соединения номинального состава $\text{KCe}_2(\text{PO}_4)_3$ в структурном типе монацита также вызывает сомнения. Шекуновой и др. [115] был выполнен анализ термического разло-

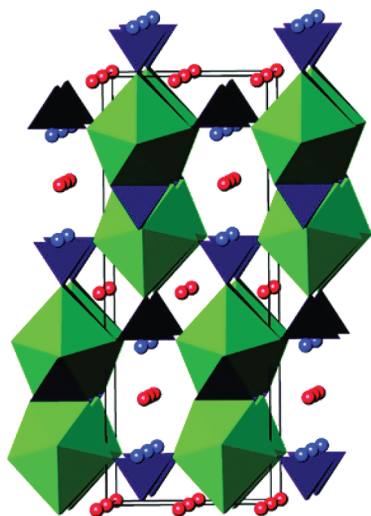


Рис. 5. Структура $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ вдоль оси a . Зеленым цветом обозначены полиэдры CeO_8 , синим – тетраэдры PO_4 , голубым и красным цветом показаны молекулы воды и аммиака соответственно [129].

жения $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ в сопоставлении с $\text{NH}_4\text{Th}_2(\text{PO}_4)_3$. Согласно данным Сальвадо и др. [116], $\text{NH}_4\text{Th}_2(\text{PO}_4)_3$ характеризуется высокой термической стабильностью вплоть до температур свыше 700°C , после чего в одну стадию формируется $\beta\text{-Th}_4(\text{PO}_4)_4(\text{P}_2\text{O}_7)$. Напротив, термическое разложение $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ носит многостадийный характер и начинается при гораздо более низких температурах. Разница в термическом поведении изоструктурных фаз связана с изменением степени окисления церия из +4 в +3 в процессе нагрева [123–126] и образованием в качестве конечного продукта CePO_4 .

Два других изоструктурных двойных ортофосфата церия(IV) ($(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) были получены Ху и др. [127, 128] гидротермальным методом из смеси гидратированного CeO_2 и частично нейтрализованной ортофосфорной кислоты. Была проведена оценка протонной проводимости полученных соединений и показано, что $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ сохраняет протонную проводимость даже после удаления воды из структуры, что, вероятно, обусловлено участием катионов аммония в переносе заряда.

Сальвадо и др. [129] указали на то, что Ху и др. неправильно описали структуру $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, и на самом деле это соединение имеет совершенно другие параметры элементарной ячейки, близкие к параметрам изоструктурного $(\text{NH}_4)_2\text{Th}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [116]. Структура $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, как и других двойных ортофосфатов церия(IV), фактически представляет собой трехмерный каркас и содержит туннели разных размеров. Катионы аммония и молекулы

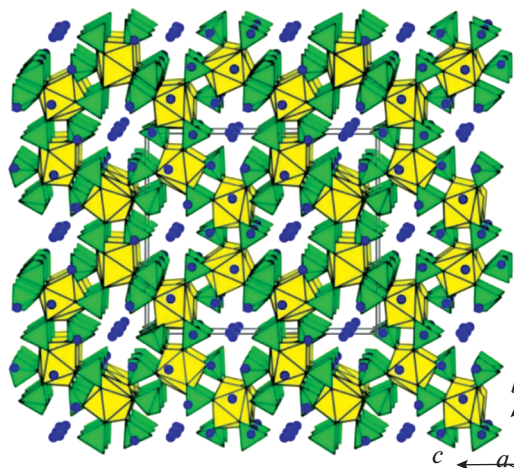


Рис. 6. Структура $\text{Na}_{10}\text{Ce}_2\text{P}_6\text{O}_{24}$. Желтым цветом обозначены полиэдры CeO_8 , зеленым – тетраэдры PO_4 , синим – атомы натрия [132].

воды при этом находятся в туннелях большего размера (рис. 5). Шекунова и др. [115] синтезировали аналогичное соединение гидротермальной обработкой аморфного геля ортофосфата церия(IV) в среде 2.5–3 М водного раствора аммиака.

Брэгиру и др. [130] систематизировали имеющиеся сведения о семействе двойных ортофосфатов общего состава $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Cd}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Ba}$; $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Mo}, \text{Sn}, \text{Hf}, \text{Zr}, \text{Pu}, \text{Np}, \text{U}, \text{Th}$). Было показано, что в зависимости от ионных радиусов M^{II} и M^{IV} соединения $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_2$ (за некоторыми исключениями) кристаллизуются в структурных типах явапаита и чералита. Для соединений такого состава, где в качестве M^{IV} выступал бы церий, имеются неподтвержденные литературные данные о получении $\text{M}^{\text{II}}\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}$) [111], а также сведения о возможном существовании твердых растворов $\text{Ce}_{2-2x}\text{Ba}_x\text{M}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M}^{\text{IV}} = \text{Zr}, \text{Hf}$; $x < 0.2$) со структурой типа чералита [131].

Высокотемпературный гидротермальный синтез был использован авторами [132] для получения первого ортофосфата церия(IV) $\text{Na}_{10}\text{Ce}_2\text{P}_6\text{O}_{24}$ ($\text{Na}_{10}\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_6$) с мольным отношением $\text{P}/\text{Ce} = 3$ и двойного ортофосфата урана(IV) аналогичного состава. Соединение состава $\text{Na}_5\text{Ce}(\text{PO}_4)_3$ с аналогичной дифрактограммой было описано ранее [133], однако для него не была определена структура. Лай и др. [132] показали, что структуры $\text{Na}_{10}\text{Ce}_2\text{P}_6\text{O}_{24}$ и $\text{Na}_{10}\text{U}_2\text{P}_6\text{O}_{24}$ имеют каркасное строение с пересекающимися туннелями вдоль осей a и b , в которых находятся катионы натрия. Трехмерный каркас образован полиэдрами MO_8 ($\text{M} = \text{Ce}, \text{U}$) и тетраэдрами PO_4 , сочлененными вершинами и ребрами (рис. 6).

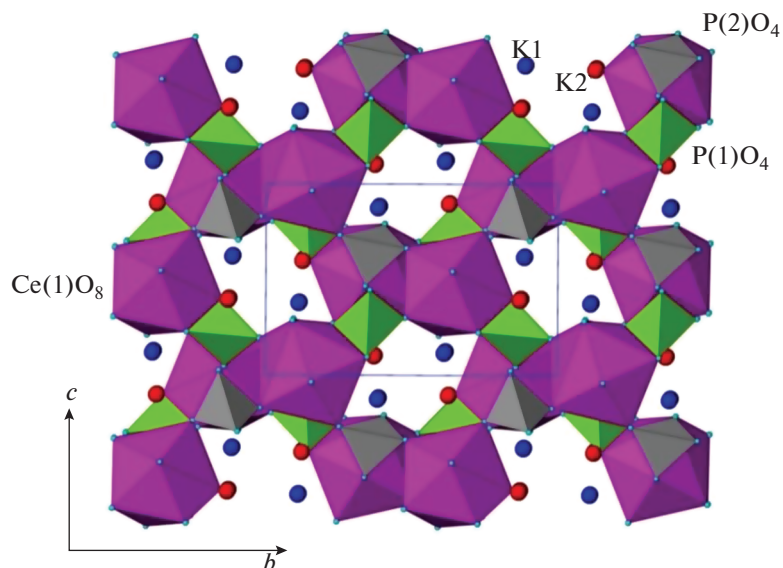


Рис. 7. Структура $K_2Ce(PO_4)_2$. Розовым цветом обозначены полиэдры CeO_8 , зеленым и серым – тетраэдры PO_4 . Изолированными сферами синего и красного цвета обозначены катионы калия, маленькими голубыми сферами – атомы кислорода [134].

Несмотря на то, что гидротермальный метод наиболее часто используется для получения двойных ортофосфатов церия(IV), известны и другие подходы к их синтезу.

Бевара и др. [134] твердофазным синтезом исходя из KH_2PO_4 и CeO_2 получили соединение состава $K_2Ce(PO_4)_2$, структура которого представляет собой трехмерный каркас, образованный полиэдрами CeO_8 и тетраэдрами PO_4 , с катионами калия внутри туннелей (рис. 7). Авторы [135] продемонстрировали эффективность ионного обмена катионов калия на катионы стронция в широком диапазоне pH, при этом максимальное извлечение Sr^{2+} наблюдалось при pH 14.

Анализ термического разложения $K_2Ce(PO_4)_2$ показал, что конечным продуктом термолитической фазы при температурах около $900^\circ C$ является смесь $CePO_4$ и $K_3Ce(PO_4)_2$ [134]. Детальное исследование процессов, происходящих при более низких температурах, позволило авторам [136] обнаружить новые структурные модификации исходного соединения. Оказалось, что при температурах $\sim 500^\circ C$ происходит фазовый переход с изменением локального окружения CeO_8 и PO_4 , вследствие чего исходная моноклинная сингония переходит в ромбическую, а затем в тетрагональную (рис. 8). Объем элементарной ячейки высокотемпературной фазы на $\sim 14.4\%$ больше, чем объем элементарной ячейки исходной фазы $K_2Ce(PO_4)_2$, кристаллизующейся в моноклинной сингонии. Примечательно, что высокотемпературная модификация с тетрагональной сингонией при охлаждении может обратимо переходить в

низкотемпературную модификацию с моноклинной сингонией.

Бевара и др. [137] выполнили также аналогичное исследование термического разложения $K_2Th(PO_4)_2$ с учетом изоструктурности этой фазы с $K_2Ce(PO_4)_2$. В целом, происходящие при нагревании этой фазы процессы подобны процессам термолитической фазы $K_2Ce(PO_4)_2$, хотя имеются и определенные различия (например, разница коэффициентов термического расширения), обусловленные разной длиной связей $M-O$ ($M = Th, Ce$).

Ю и др. [138] твердофазным синтезом получили четыре фазы общего состава $A_2Th(PO_4)_2$ ($A = Li, Na, Rb, Cs$). Показано, что структуру продукта определяет катион. Так, $Li_2Th(PO_4)_2$, $Na_2Th(PO_4)_2$ и $K_2Th(PO_4)_2$ имели различные параметры элементарной ячейки, в отличие от изоструктурных $Rb_2Th(PO_4)_2$ и $Cs_2Th(PO_4)_2$. Более того, фаза $Li_2Th(PO_4)_2$ имела слоистое строение, в отличие от остальных четырех соединений, которые характеризовались наличием трехмерного каркаса (рис. 9).

Огородник и др. [139] сплавлением KPO_3 , $K_4P_2O_7$, ZrF_4 и CeF_4 получили тройной ортофосфат церия(IV) состава $K_4CeZr(PO_4)_4$, структура которого представляет трехмерный каркас, образованный полиэдрами ZrO_6 , CeO_8 и тетраэдрами PO_4 . Катионы калия занимают туннели, расположенные вдоль осей a и b . Отметим, что сравнение литературных данных указывает на отличие структур ортофосфатов циркония (см., например, работы [140–142]) от структур ортофосфатов

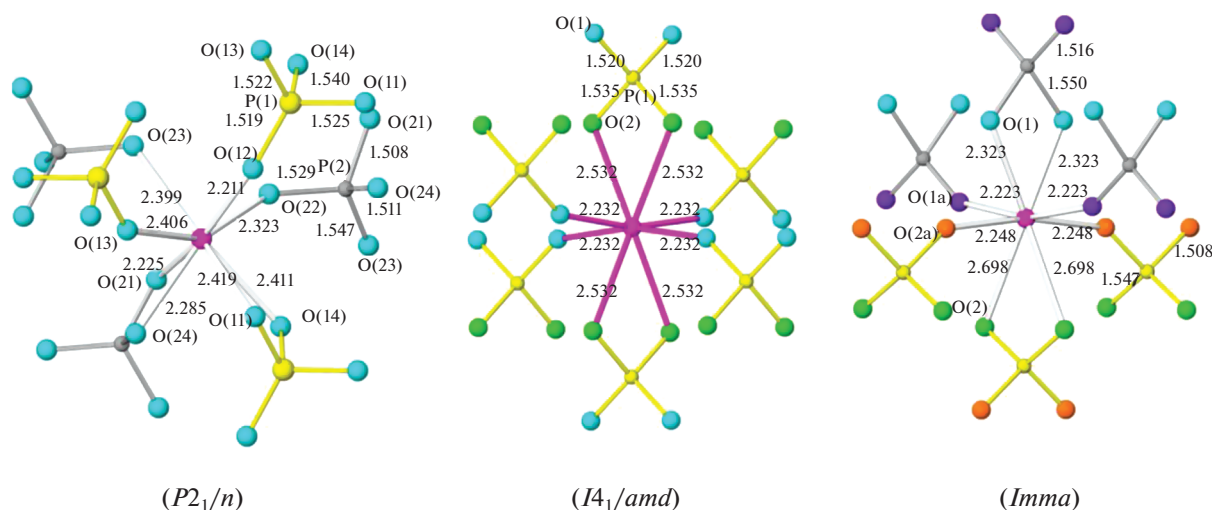


Рис. 8. Локальная структура $K_2Ce(PO_4)_2$ в моноклинной ($P2_1/n$), тетрагональной ($I4_1/amd$) и ромбической ($Imma$) сингониях (числами обозначены длины связей) [136].

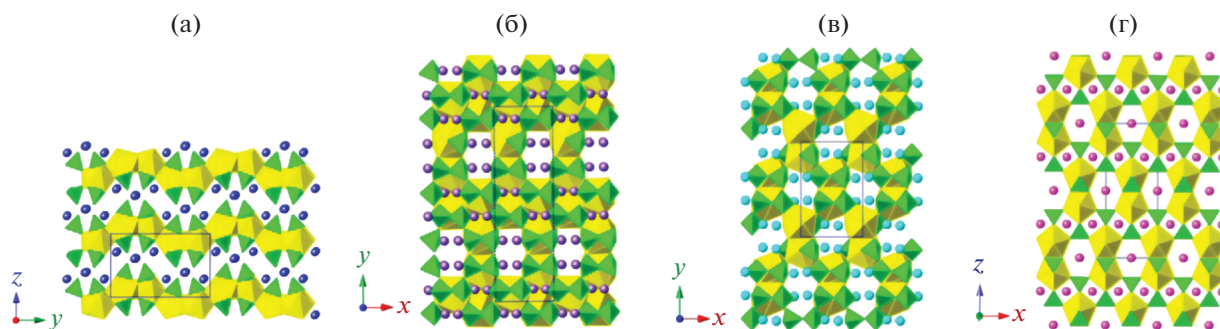


Рис. 9. Кристаллические структуры $Li_2Th(PO_4)_2$ (а), $Na_2Th(PO_4)_2$ (б), $K_2Th(PO_4)_2$ (в), $Rb_2Th(PO_4)_2$ и $Cs_2Th(PO_4)_2$ (г). Полиэдры, содержащие Th и тетраэдры PO_4 , обозначены желтым и зеленым цветом соответственно. Атомы Li обозначены голубым цветом, атомы Na – фиолетовым, атомы K – светло-голубым, атомы Rb и Cs – розовым [138].

церия и актинидов, что, по-видимому, объясняется различными координационными полиэдрами, характерными для этих металлов (ZrO_6 и $Ce(Ac)O_8$).

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ОРТОФОСФАТЫ ЦЕРИЯ(IV): СМЕШАННЫЕ СОЛИ

Количество известных на сегодняшний день смешанных ортофосфатов церия(IV) и изоструктурных им соединений сравнительно невелико. Кониг и Экстайн [143] получили кристаллический гидрофосфат-сульфат церия(IV) состава $Ce_2O(HPO_4)_{3-x}(SO_4)_x \cdot 4H_2O$ ($0 < x < 1$). Была продемонстрирована способность полученного соединения к ионному обмену, однако не были представлены структурные и иные данные, подтверждающие правильность определения химического состава продукта.

Некоторые авторы сообщили о получении гидроксоортофосфата церия(IV) состава $Ce(OH)PO_4$. Так, Херман и Клирфилд [94] заявили о синтезе семейства соединений состава $Ce(OH)_x(PO_4)_x(HPO_4)_{2-2x}$, включающем фазу $Ce(OH)PO_4$ ($x = 1$), однако определенный ими брутто-состав конечного продукта соответствовал формуле $Ce(OH)_{0.7}(PO_4)_{1.1}$. Хаяши и др. [46] гидротермальной обработкой аморфного $Ce(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$ синтезировали соединение, идентичное, по данным рентгенофазового анализа, продукту, полученному Херманом и Клирфилдом [94]. Лебедев и Руденко [144] предположили возможность образования $Ce(OH)PO_4$ в качестве промежуточного соединения при синтезе CeO_2 . На вероятность формирования $Ce(OH)PO_4$ в результате нагревания $CePO_4 \cdot nH_2O$ на воздухе было указано и в классической работе И.В. Тананаева и др. [57]. Тем не менее до недавнего времени не было представлено убедитель-

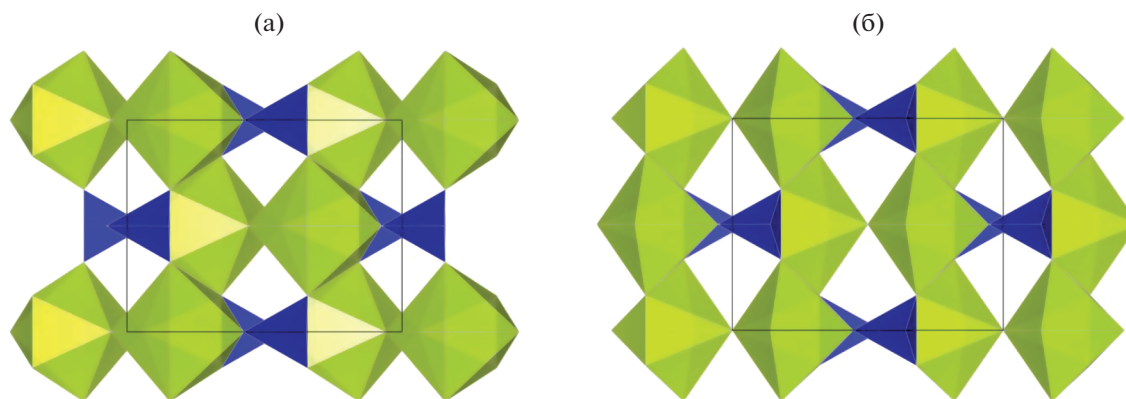


Рис. 10. Структуры Ce(OH)PO_4 (а) и $\text{Ce}_2\text{O(PO}_4)_2$ (б) вдоль оси c . Полиэдры CeO_n ($n = 8$ и 7 для Ce(OH)PO_4 и $\text{Ce}_2\text{O(PO}_4)_2$ соответственно) обозначены желто-зеленым цветом, атомы фосфора находятся внутри тетраэдров PO_4 , обозначенных синим цветом [145].

ных данных о составе и структуре соединения с формулой Ce(OH)PO_4 . Только в 2020 г. Козлова и др. [145] предложили способ получения и определили структуру данного соединения. Авторы указали, что синтез Ce(OH)PO_4 в водной среде представляет собой сложную задачу ввиду высокой скорости гидролиза церия(IV) даже в сильно-кислых средах [146], вследствие этого ранее был известен лишь один пример основной соли церия(IV) – $\text{Ce}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_3$ [147]. Синтез Ce(OH)PO_4 осуществляли гидротермальной обработкой аморфного церийфосфатного геля в среде 3 М азотной кислоты [145]. Было показано, что полученный гидроксоортофосфат церия(IV) изоструктурен соединениям тория и урана Th(OH)PO_4 и U(OH)PO_4 [148]. Необходимо отметить, что вопрос о присутствии в составе U(OH)PO_4 кристаллизационной воды [148, 149] вызывал дискуссию вплоть до 2019 г., когда достоверно было доказано ее отсутствие [150].

Авторами [145] было установлено, что термоллиз Ce(OH)PO_4 сопровождается формированием новой фазы с близкой к исходному соединению структурой. Анализ структурных данных позволил определить, что продуктом термического разложения Ce(OH)PO_4 при $\sim 300^\circ\text{C}$ является оксоортофосфат церия(IV) $\text{Ce}_2\text{O(PO}_4)_2$ (рис. 10). Данное соединение изоструктурно $\text{Th}_2\text{O(PO}_4)_2$ [148], $\text{U}_2\text{O(PO}_4)_2$, $\text{Np}_2\text{O(PO}_4)_2$ [151] и $\beta\text{-Zr}_2\text{O(PO}_4)_2$ [152, 153]. Отметим, что высокотемпературную модификацию $\text{Hf}_2\text{O(PO}_4)_2$ также считали изоструктурной $\beta\text{-Zr}_2\text{O(PO}_4)_2$ [154], однако эта гипотеза была впоследствии опровергнута [155].

Полученные Козловой и др. [145] результаты позволяют предположить возможность получения $\text{Pu}_2\text{O(PO}_4)_2$ аналогичным способом.

В обзоре Брандела и др. [151] отмечается, что гидроксоортофосфат урана(IV) способен к ани-

онному обмену при контакте с растворами соляной или бромистоводородной кислоты. Бенардом и др. [156] были получены два изоструктурных друг другу соединения состава $\text{UXPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) растворением металлического урана в концентрированных растворах HCl и HBr , соответственно, с последующим взаимодействием растворов с 15 М H_3PO_4 ($\text{U/PO}_4 = 1$). Отметим, что для церия аналогичные соединения к настоящему времени не описаны.

Вызывает определенные сомнения и возможность получения $\text{Ce}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$, обладающего, по предположениям некоторых авторов [96, 157], структурой, близкой к $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ [99, 158].

В работе [159] гидротермальной обработкой смешанного раствора $\text{Ce(SO}_4)_2$, H_3PO_4 , $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ и NH_4F был синтезирован ортофосфат-фторид церия(IV) $(\text{NH}_4)[\text{CeF}_2(\text{PO}_4)]$ и показано, что структура этого соединения образована полиэдрами CeO_4F_4 и тетраэдрами PO_4 , составляющими трехмерный каркас с катионами аммония внутри каналов (рис. 11а).

Помимо этого Ю и др. [160] в гидротермальных условиях получили слоистый гидроортофосфат-фторид церия(IV) $[(\text{CH}_2)_2(\text{NH}_3)_2]_{0.5}[\text{CeF}_3(\text{HPO}_4)]$, состоящий из слоев, образованных полиэдрами CeO_3F_5 и PO_4 , с органическим катионом $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]^{2+}$, находящимся между ними (рис. 11б).

Изоструктурные ортофосфатам-фторидам церия(IV) соединения актинидов пока не описаны. Брандел и др. [161] упоминали о возможном получении фазы состава $\text{ThFPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ гидротермальной обработкой смеси $\text{Th}^{4+} - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{HF}$, однако ими не были приведены подтверждающие структурные данные. Фелдер и др. [162] в 2018 г. предложили способ синтеза UFPO_4 в гидротермальных условиях исходя из смеси ацетата уранила,

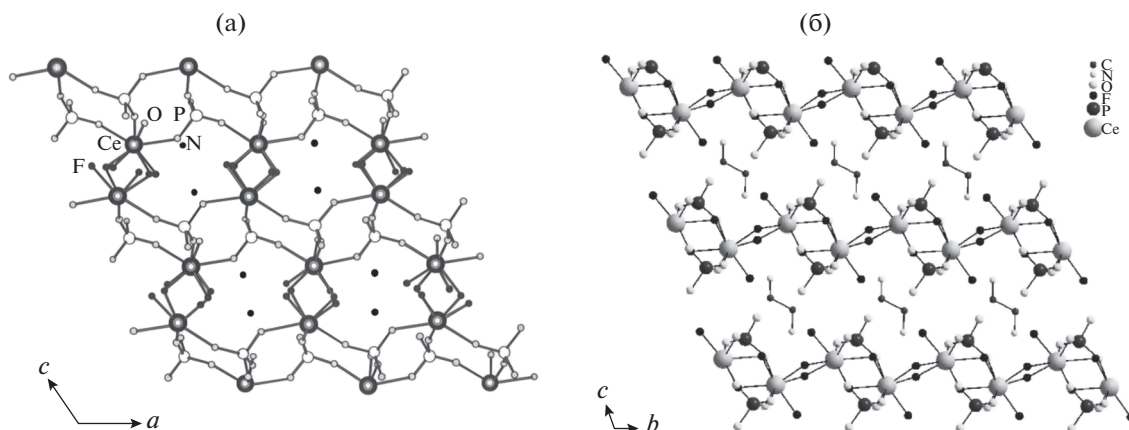


Рис. 11. Структуры $(\text{NH}_4)[\text{CeF}_2(\text{PO}_4)]$ (а) и $[(\text{CH}_2)_2(\text{NH}_3)_2]_{0.5}[\text{CeF}_3(\text{HPO}_4)]$ (б) [159, 160].

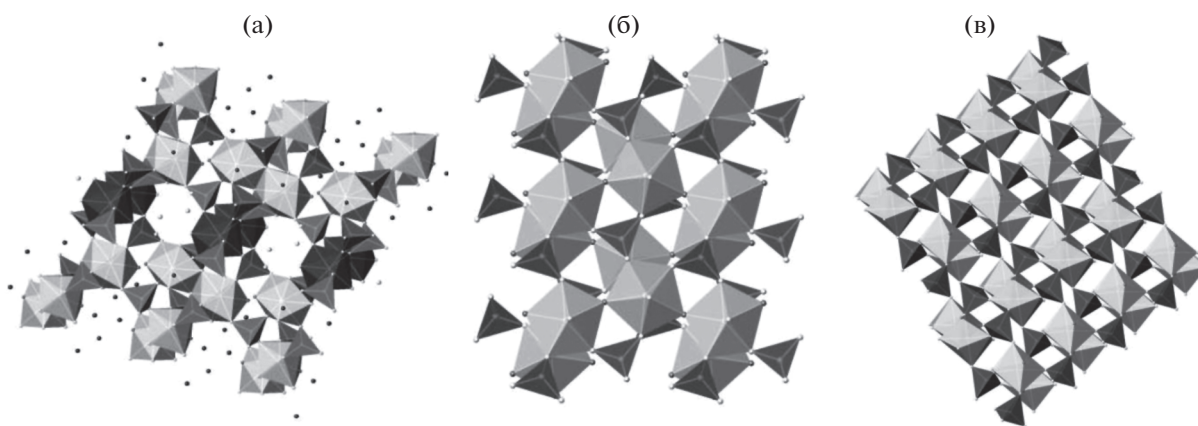


Рис. 12. Структуры: а – $[(\text{NH}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ce}_4(\text{AsO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})\text{F}_3]$ (светло-серые полиэдры – CeO_7F , темно-серые полиэдры – CeO_7OH_2 , серые тетраэдры – AsO_4 , белые сферы – молекулы H_2O , черные сферы – катионы NH_4^+), б – $\text{Ce}[\text{AsO}_4]\text{F}$ (серые полиэдры – CeO_6F_2 , темно-серые тетраэдры – AsO_4 , белые сферы – O^{2-} , серые сферы – F^-), в – $\text{Ce}[\text{AsO}_4]\text{F}[\text{H}_2\text{O}]$ (серые полиэдры – $\text{CeO}_5\text{F}_2(\text{OH}_2)$, темно-серые тетраэдры – AsO_4 , белые сферы – O^{2-} , серые сферы – F^-) вдоль оси b [168].

ортофосфорной кислоты и фторида железа(III) и определили его структуру. Было показано, что продукт синтеза изоструктурен полученному ранее NpFPO_4 [163]. Аналогичное соединение церия(IV) CeFPO_4 в литературе не описано, однако Леблан и др. сообщают об изоструктурности NpFPO_4 и CeFAsO_4 [164]. Следует отметить, что в качестве структурных аналогов ортофосфатов зачастую рассматривают именно арсенаты [30, 119, 138, 165–167]. Действительно, параметры элементарной ячейки CeFAsO_4 [168] оказались близки к параметрам ячейки NpFPO_4 . Помимо CeFAsO_4 Роуз и Веллер [168] синтезировали в гидротермальных условиях три других арсената-фторида церия(IV) состава $[(\text{NH}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ce}_4(\text{AsO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})\text{F}_3]$, $\text{Ce}[\text{AsO}_4]\text{F}[\text{H}_2\text{O}]$ и $(\text{NH}_4)[\text{CeF}_2(\text{AsO}_4)]$, используя в качестве реагентов CeF_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ или H_3AsO_4 .

Было показано, что фаза $[(\text{NH}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ce}_4(\text{AsO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})\text{F}_3]$ характеризуется каркасом, образованным двумя типами полиэдров (CeO_7F и CeO_7OH_2) и тетраэдрами AsO_4 , с катионами NH_4^+ и молекулами воды внутри больших туннелей. Структуры $\text{Ce}[\text{AsO}_4]\text{F}$ и $\text{Ce}[\text{AsO}_4]\text{F}[\text{H}_2\text{O}]$ образованы полиэдрами CeO_6F_2 и $\text{CeO}_5\text{F}_2(\text{OH}_2)$ соответственно, соединенными друг с другом связями $\text{Ce}-\text{O}-\text{Ce}$ и $\text{Ce}-\text{F}-\text{Ce}$ (рис. 12).

Соединение $(\text{NH}_4)[\text{CeF}_2(\text{AsO}_4)]$ изоструктурно $(\text{NH}_4)[\text{CeF}_2(\text{PO}_4)]$, полученному в [159] и описанному выше. На основании вышеизложенного можно предположить возможность получения изоструктурных соединений церия(IV) $[(\text{NH}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ce}_4(\text{PO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})\text{F}_3]$, $\text{Ce}[\text{PO}_4]\text{F}[\text{H}_2\text{O}]$ и $\text{Ce}[\text{PO}_4]\text{F}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящий обзор представляет собой первую попытку обобщить имеющиеся сведения об ортофосфатах церия(IV), включая аморфные и кристаллические гидроортофосфаты, двойные и смешанные соли церия(IV). Гидроортофосфаты церия(IV) зачастую формируются в аморфном виде, в том числе в виде гелей, которые характеризуются уникальной одномерной микроструктурой. Состав аморфных гидроортофосфатов церия(IV) и причины формирования особой структуры этих соединений до сих пор надежно не установлены. Аморфные гидроортофосфаты церия(IV), в том числе в составе полимерных композитов, рассматривают в качестве перспективных ионообменных материалов и сорбентов. Кристаллические гидроортофосфаты церия(IV) в настоящее время представлены всего двумя соединениями с достоверно охарактеризованной структурой – $\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ce}(\text{PO}_4)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_3\text{O})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$. Семейство кристаллических двойных и смешанных ортофосфатов церия(IV), сведения о которых подтверждены рентгеноструктурными данными, насчитывает на сегодняшний день 11 соединений. Область практического использования кристаллических ортофосфатов церия(IV) включает иммобилизацию радиоактивных отходов, возможную благодаря ионообменным свойствам этих соединений, а также близости ионных радиусов церия(IV) и актинидов.

Анализ литературных данных, посвященных в первую очередь кристаллическим ортофосфатам актинидов и металлов 4 группы, позволил провести структурные аналогии с ортофосфатами церия(IV). В частности, описаны изоструктурные соединения $\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Th}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{NH}_4\text{Th}_2(\text{PO}_4)_3$; $\text{K}_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ и $\text{K}_2\text{Th}(\text{PO}_4)_2$; $\text{Ce}(\text{OH})\text{PO}_4$ и $\text{An}(\text{OH})\text{PO}_4$ ($\text{An} = \text{Th}, \text{U}$); $\text{Ce}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ и $\text{M}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Th}, \text{U}, \text{Np}, \text{Zr}$) и др. Поскольку класс ортофосфатов актинидов существенно шире класса ортофосфатов церия(IV), структурное подобие этих фаз позволяет предположить существование ряда новых изоструктурных соединений четырехвалентного церия. В свою очередь, представленные сведения об ортофосфатах церия(IV) могут быть полезны для предсказания возможности синтеза новых ортофосфатов актинидов, в том числе Pu(IV) и Np(IV).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-13-50117.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Behrsing T., Deacon G.B., Junk P.C. // The chemistry of rare earth metals, compounds, and corrosion inhibitors. Amsterdam: Elsevier Ltd, 2015. <https://doi.org/10.1533/9780857093585.1>
2. Cotton S. // Lanthanide and Actinide Chemistry. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2006. <https://doi.org/10.1002/0470010088>
3. Voncken J.H.L. // The Rare Earth Elements. Cham: Springer International Publishing, 2016. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-26809-5>
4. Migaszewski Z.M., Gałuszka A. // Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 2015. V. 45. № 5. P. 429. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.866622>
5. Соболев Б.П. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 3. С. 373. [Soblev B.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 3. P. 395. <https://doi.org/10.1134/S0036023620030158>] <https://doi.org/10.31857/S0044457X20030150>
6. Ochiai A., Utsunomiya S. // Minerals. 2017. V. 7. № 84. P. 1. <https://doi.org/10.3390/min7050084>
7. Krishnamurthy N., Gupta C.K. // Extractive Metallurgy of Rare Earths. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2016.
8. Balaram V. // Geosci. Front. 2019. V. 10. № 4. P. 1285. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005>
9. Yan C.H., Yan Z.G., Du Y.P. et al. // Handb. Phys. Chem. Rare Earths. Amsterdam: Elsevier Ltd, 2011. P. 275. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53590-0.00004-2>
10. Li Q., Yam V.W.W. // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. № 19. P. 3486. <https://doi.org/10.1002/anie.200604973>
11. Lv C., Di W., Liu Z. et al. // Analyst. 2014. V. 139. № 18. P. 4547. <https://doi.org/10.1039/C4AN00952E>
12. Di W., Wang X., Ren X. // Nanotechnology. 2010. V. 21. № 7. P. 075709. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/7/075709>
13. Norby T., Christiansen N. // Solid State Ionics. 1995. V. 77. P. 240. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)00274-V](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)00274-V)
14. Onoda H., Nariai H., Moriwaki A. et al. // J. Mater. Chem. 2002. V. 12. № 6. P. 1754. <https://doi.org/10.1039/b110121h>
15. Neumeier S., Arinicheva Y., Ji Y. et al. // Radiochim. Acta. 2017. V. 105. № 11. P. 961. <https://doi.org/10.1515/ract-2017-2819>
16. Lucas S., Champion E., Bregiroux D. et al. // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. № 4–5. P. 1302. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2003.11.003>
17. Lucas S., Champion E., Bernache-Assollant D. et al. // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. № 4–5. P. 1312. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2003.11.004>

18. *Onoda H., Nariai H., Maki H. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2003. V. 78. № 2. P. 400.
[https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00208-0](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00208-0)
19. *Patra C.R., Alexandra G., Patra S. et al.* // New J. Chem. 2005. V. 29. № 5. P. 733.
<https://doi.org/10.1039/b415693e>
20. *Yang R., Qin J., Li M. et al.* // CrystEngComm. 2011. V. 13. № 24. P. 7284.
<https://doi.org/10.1039/c1ce05368j>
21. *Скогарева Л.С., Шекунова Т.О., Баранчиков А.Е. и др.* // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 10. С. 1276. [*Skogareva L.S., Shekunova T.O., Baranchikov A.E. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 10. P. 1219.
<https://doi.org/10.1134/S0036023616100181>
<https://doi.org/10.7868/s0044457x16100184>
22. *Clavier N., Podor R., Dacheux N.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. V. 31. № 6. P. 941.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.12.019>
23. *Mooney R.C.L.* // Acta Crystallogr. 1950. V. 3. № 5. P. 337.
<https://doi.org/10.1107/s0365110x50000963>
24. *Mesbah A., Clavier N., Elkaim E. et al.* // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. № 10. P. 5090.
<https://doi.org/10.1021/cg500707b>
25. *Mesbah A., Clavier N., Elkaim E. et al.* // J. Solid State Chem. 2017. V. 249. P. 221.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.03.004>
26. *Schlenz H., Heuser J., Neumann A. et al.* // Z. Kristallogr. 2013. V. 228. № 3. P. 113.
<https://doi.org/10.1524/zkri.2013.1597>
27. *Boatner L.A.* // Rev. Mineral. Geochemistry. 2002. V. 48. № 1. P. 87.
<https://doi.org/10.2138/rmg.2002.48.4>
28. *Shelyug A., Mesbah A., Szenknect S. et al.* // Front. Chem. 2018. V. 6. P. 1.
<https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00604>
29. *Rafiuddin M.R., Grosvenor A.P.* // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 19. P. 9685.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01471>
30. *Achary S.N., Bevara S., Tyagi A.K.* // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 340. № March. P. 266.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.03.006>
31. *Sroor F.M.A., Edelmannand F.T.* // Rare Earth Elem. Fundam. Appl. / Ed. Atwood D.A., Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2012. P. 313.
32. *Plakhova T.V., Romanchuk A.Y., Yakunin S.N. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. № 39. P. 22615.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05650>
33. *Boyd C.E.* // Water Quality, 3rd ed., Springer International Publishing, Cham, 2020.
<https://doi.org/10.1007/978-3-030-23335-8>
34. *Wagh A.S.* // Twenty-First Century Materials with Diverse Applications. Amsterdam: Elsevier Ltd, 2016.
35. *Кочетков С.П., Смирнов Н.Н., Ильин А.П.* // Концентрирование и очистка экстракционной фосфорной кислоты. Иваново: ГОУВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т, 2007.
36. *Korte C., Conti F., Wackerl J. et al.* High Temp. Polym. Electrolyte Membr. Fuel Cells Approaches, Status, Perspect / Eds. Li Q. et al. Switzerland, Springer International Publishing, 2016. P. 169.
37. *Лебедев И.А., Куляко Ю.М.* // Журн. неорган. химии. 1978. V. 23. № 12. P. 3215.
38. *König K.-H., Meyn E.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1967. V. 29. № 4. P. 1153.
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(67\)80101-5](https://doi.org/10.1016/0022-1902(67)80101-5)
39. *Byrne R.H., Lee J.H., Bingler L.S.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1991. V. 55. P. 2729.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90439-C](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90439-C)
40. *Чиркст Д.Э., Черемисина О.В.* // Записки Горного института 2006. V. 169. P. 219. <https://pmi.sp-mi.ru/index.php/pmi/article/view/7890/5815>
41. *Marsac R., Réal F., Banik N.L. et al.* // Dalton Trans. 2017. V. 46. № 39. P. 13553.
<https://doi.org/10.1039/c7dt02251d>
42. *Elyahyaoui A., Brillard L., Boulhassa S. et al.* // Radiochim. Acta. 1990. V. 49. P. 39.
<https://doi.org/10.1524/ract.1990.49.1.39>
43. *Hartley W.N.* // J. Chem. Soc. 1882. V. 41. P. 202.
<https://doi.org/10.1039/CT8824100202>
44. *Alberti G., Constantino U., Di Gregorio F. et al.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1968. V. 30. № 1. P. 295.
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(68\)80093-4](https://doi.org/10.1016/0022-1902(68)80093-4)
45. *Del Rey-Bueno F., Villafranca-Sanchez E., Mata-Arjona A. et al.* // Mater. Chem. Phys. 1989. V. 21. № 1. P. 49.
[https://doi.org/10.1016/0254-0584\(89\)90101-6](https://doi.org/10.1016/0254-0584(89)90101-6)
46. *Hayashi H., Ebina T., Onodera Y. et al.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1997. V. 70. P. 1701.
<https://doi.org/10.1246/bcsj.70.1701>
47. *Alberti G., Costantino U.* // J. Chromatogr. 1970. V. 50. P. 482.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)97976-7](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)97976-7)
48. *Perez-Jimenez C., Villafranca-Sanchez E., Gonzalez-Pradas E. et al.* // Mater. Chem. Phys. 1987. V. 15. P. 411.
[https://doi.org/10.1016/0254-0584\(87\)90061-7](https://doi.org/10.1016/0254-0584(87)90061-7)
49. *Barboux P., Morineau R., Livage J.* // Solid State Ionics. 1988. V. 27. № 4. P. 221.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(88\)90213-5](https://doi.org/10.1016/0167-2738(88)90213-5)
50. *Casciola M., Costantino U., D'Amico S.* // Solid State Ionics. 1988. V. 28–30. P. 617.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(88\)80112-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(88)80112-7)
51. *Ishii K., Kimura Y., Yamazaki T. et al.* // RSC Adv. 2017. V. 7. № 57. P. 35711.
<https://doi.org/10.1039/c7ra06850f>
52. *Mondal C., Ganguly M., Pal J. et al.* // Chem. Commun. 2013. V. 49. № 82. P. 9428.
<https://doi.org/10.1039/c3cc45555f>
53. *Yorov K.E., Shekunova T.O., Baranchikov A.E. et al.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2018. V. 85. № 3. P. 574.
<https://doi.org/10.1007/s10971-018-4584-3>
54. *Livage J.* // Chem. Mater. 1991. V. 3. № 4. P. 578.
<https://doi.org/10.1021/cm00016a006>
55. *Kozlova T.O., Baranchikov A.E., Kozlov D.A. et al.* // ACS Omega. 2020. V. 5. № 28. P. 17592.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02061>
56. *Baes C.F., Mesmer R.S.* // The Hydrolysis of Cations. New York, London, Sydney, Toronto: John Wiley & Sons, 1976.

57. Тананаев И.В., Розанов И.А., Авдеевская К.А. и др. // Фосфаты четырехвалентных элементов. М.: Наука, 1972.
58. Inoue Y. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1963. V. 36. № 10. P. 1316.
<https://doi.org/10.1246/bcsj.36.1316>
59. Parmar M.U., Mehta S.M., Prasad M. // J. Indian Chem. Soc. 1935. P. 107.
<https://doi.org/10.1007/BF03035821>
60. Amarantov S.V., Shekunova T.O., Baranchikov A.E. et al. // J. Surf. Invest. X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2020. V. 14. P. S201.
<https://doi.org/10.1134/S1027451020070034>
61. Rocco G.G., Weiner J.R., Cali J.P. // Phys. Sci. Res. Pap. 1964. V. 73. P. 1.
62. Larsen E., Cilley W. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1968. V. 30. № 1. P. 287.
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(68\)80092-2](https://doi.org/10.1016/0022-1902(68)80092-2)
63. Alberti G., Costantino U. // J. Chromatogr. 1974. V. 102. P. 5.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)85423-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)85423-6)
64. Hayashi H., Iwasaki T., Nagase T. et al. // Solvent Extr. Ion Exch. 1995. V. 13. № 6. P. 1145.
<https://doi.org/10.1080/07366299508918322>
65. Alberti G., Casciola M., Costantino U. et al. // J. Chromatogr. 1976. V. 128. P. 289.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)99260-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)99260-4)
66. Clearfield A. // Inorganic ion exchange materials. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2018.
<https://doi.org/10.1201/9781351073561>
67. Alberti G., Massucci M.A., Torracca E. // J. Chromatogr. 1967. V. 30. P. 579.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)84193-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)84193-X)
68. De A.K., Chowdhury K. // J. Chromatogr. 1974. V. 101. P. 63.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)94731-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)94731-4)
69. Романчук А.Ю., Шекунова Т.О., Петров В.Г. и др. // Радиохимия. 2018. Т. 60. № 6. С. 525. [Romanchuk A.Y., Shekunova T.O., Petrov V.G. et al. // Radiochemistry. 2018. V. 60. № 6. P. 613.
<https://doi.org/10.1134/S1066362218060085>
<https://doi.org/10.1134/s0134347518060086>
70. Varshney K.G., Rafiquee M.Z.A., Somya A. // J. Therm. Anal. Calorim. 2007. V. 90. № 3. P. 663.
<https://doi.org/10.1007/s10973-007-8519-4>
71. Iqbal N., Mobin M., Rafiquee M.Z.A. // Chem. Eng. J. 2011. V. 169. № 1–3. P. 43.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.048>
72. Iqbal N., Mobin M., Rafiquee M.Z.A. et al. // Desalin. Water Treat. 2013. V. 51. № 34–36. P. 6688.
<https://doi.org/10.1080/19443994.2013.765809>
73. Varshney K.G., Rafiquee M.Z.A., Somya A. // Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Asp. 2007. V. 301. № 1–3. P. 69.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.12.025>
74. Somya A., Rafiquee M.Z.A., Varshney K.G. // Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Asp. 2009. V. 336. № 1–3. P. 142.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.11.036>
75. Varshney K.G., Rafiquee M.Z.A., Somya A. // Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Asp. 2008. V. 317. № 1–3. P. 400.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.11.012>
76. Somya A., Rafiquee M.Z.A., Varshney K.G. et al. // Desalin. Water Treat. 2015. V. 56. № 3. P. 638.
<https://doi.org/10.1080/19443994.2014.940388>
77. Iqbal N., Mobin M., Rafiquee M.Z.A. et al. // Desalin. Water Treat. 2016. V. 57. № 42. P. 19917.
<https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1109556>
78. Iqbal N., Mobin M., Rafiquee M.Z.A. et al. // Chem. Eng. Res. Des. 2012. V. 90. № 12. P. 2364.
<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2012.06.006>
79. Iqbal N., Rafiquee M.Z.A. // Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Asp. 2010. V. 364. № 1–3. P. 67.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.04.039>
80. El-Azony K.M., Ismail Aydia M., El-Mohty A.A. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2011. V. 289. № 2. P. 381.
<https://doi.org/10.1007/s10967-011-1079-x>
81. Varshney K.G., Tayal N., Gupta U. // Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Asp. 1998. V. 145. № 1–3. P. 71.
[https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(98\)00657-8](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(98)00657-8)
82. Varshney K.G., Gupta P., Tayal N. // Indian J. Chem., Sect. A: Inorg., Phys. Theor. Anal. Chem. 2003. V. 42. № 1. P. 89. <http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/20501>
83. Varshney K.G., Agrawal A., Mojumdar S.C. // J. Therm. Anal. Calorim. 2005. V. 81. P. 183.
<https://doi.org/10.1007/s10973-005-0765-8>
84. Metwally S.S., El-Gammal B., Aly H.F. et al. // Sep. Sci. Technol. 2011. V. 46. № 11. P. 1808.
<https://doi.org/10.1080/01496395.2011.572328>
85. El-Gammal B., Metwally S.S., Aly H.F. et al. // Desalin. Water Treat. 2012. V. 46. № 1–3. P. 124.
<https://doi.org/10.1080/19443994.2012.677412>
86. Shakshooki S.K., El-Akari F.A., El-Fituri S.M. et al. // Adv. Mater. Res. 2014. V. 856. P. 3.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.856.3>
87. Herman R.G., Clearfield A. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1976. V. 38. P. 853.
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(76\)80370-3](https://doi.org/10.1016/0022-1902(76)80370-3)
88. Nazaraly M., Chanéac C., Ribot F. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2007. V. 68. P. 795.
<https://doi.org/10.1016/j.jpics.2007.03.010>
89. Nazaraly M., Quarton M., Wallez G. et al. // Solid State Sci. 2007. V. 9. P. 672.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.04.021>
90. Tshako M., Danjo M., Baba Y. et al. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1997. V. 70. № 1. P. 143.
<https://doi.org/10.1246/bcsj.70.143>
91. Nazaraly M., Wallez G., Chanéac C. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. V. 44. P. 5691.
<https://doi.org/10.1002/anie.200501871>
92. Hayashi H., Torii K., Nakata S.I. // J. Mater. Chem. 1997. V. 7. № 3. P. 557.
<https://doi.org/10.1039/a606397g>
93. Shekunova T.O., Baranchikov A.E., Ivanova O.S. et al. // J. Non. Cryst. Solids. 2016. V. 447. P. 183.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2016.06.012>
94. Herman R.G., Clearfield A. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1975. V. 37. P. 1697.
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(75\)80301-0](https://doi.org/10.1016/0022-1902(75)80301-0)

95. Романчук А.Ю., Шекунова Т.О., Ларина А.И. и др. // Радиохимия. 2019. Т. 61. № 6. С. 512. [Romanchuk A.Y., Shekunova T.O., Larina A.I. et al. // Radiochemistry. 2019. V. 61. № 6. P. 719. <https://doi.org/10.1134/S1066362219060134> <https://doi.org/10.1134/s00338311190600121>
96. Brandel V., Clavier N., Dacheux N. // J. Solid State Chem. 2005. V. 178. № 4. P. 1054. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.01.005>
97. Sato T., Sato C., Yin S. // Phosphorus Res. Bull. 2008. V. 22. P. 17. <https://doi.org/10.3363/prb.22.17>
98. Sato T., Yin S. // Phosphorus Res. Bull. 2010. V. 24. P. 43. <https://doi.org/10.3363/prb.24.43>
99. Dacheux N., Clavier N., Wallez G. et al. // Mater. Res. Bull. 2005. V. 40. № 12. P. 2225. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.06.011>
100. Salvadó M.A., Pertierra P., Bortun A.I. et al. // Inorg. Chem. 2005. V. 44. № 10. P. 3512. <https://doi.org/10.1021/ic048216f>
101. Dacheux N., Grandjean S., Rousselle J. et al. // Inorg. Chem. 2007. V. 46. № 24. P. 10390. <https://doi.org/10.1021/ic701297v>
102. Troup J.M., Clearfield A. // Inorg. Chem. 1977. V. 16. № 12. P. 3311. <https://doi.org/10.1021/ic50178a065>
103. Pet'kov V.I. // Russ. Chem. Rev. 2012. V. 81. № 7. P. 606. <https://doi.org/10.1070/rc2012v081n07abeh004243>
104. Poojary D.M., Shpeizer B., Clearfield A. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1995. № 1. P. 111. <https://doi.org/10.1039/DT9950000111>
105. Salvadó M.A., Pertierra P., Castro G.R. et al. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. № 4. P. 1246. <https://doi.org/10.1021/ic702497x>
106. Borhan A., Apetrăchioaei B., Popa K. // Rev. Roum. Chim. 2010. V. 55. № 7. P. 389. http://rev-roum.lew.ro/wp-content/uploads/2010/RRCh_7_2010/Art%2006.pdf
107. Bamberger C.E., Haire R.G., Begun G.M. et al. // J. Less-Common Met. 1984. V. 102. P. 179. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(84\)90314-X](https://doi.org/10.1016/0022-5088(84)90314-X)
108. Orlova A.I., Kitaev D.B. // Radiochemistry. 2005. V. 47. № 1. P. 14. [Orlova A.I., Kitaev D.B. // Радиохимия. 2005. Т. 47. № 1. С. 15.] <https://doi.org/10.1007/s11137-005-0041-6>
109. Orlova A.I., Kitaev D.B., Volkov Yu.F. et al. // Radiochemistry. 2001. V. 43. № 3. P. 225. [Orlova A.I., Китаев Д.Б., Волков Ю.Ф. и др. // Радиохимия. 2001. Т. 43. № 3. С. 202.] <https://doi.org/10.1023/A:1012844121536>
110. Zubkova N.V., Kabalov Y.K., Orlova A.I. et al. // Crystallogr. Reports. 2003. V. 48. № 3. P. 401. [Зубкова Н.В., Кабалов Ю.К., Орлова А.И. и др. // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 3. С. 445.] <https://doi.org/10.1134/1.1578122>
111. Kitaev D.B., Volkov Y.F., Orlova A.I. // Radiochemistry. 2004. V. 46. № 3. P. 211. [Китаев Д.Б., Волков Ю.Ф., Орлова А.И. // Радиохимия. 2004. Т. 46. № 3. С. 195.] <https://doi.org/10.1023/B:RACH.0000031674.74780.a8>
112. Orlova M.P., Kitaev D.B., Spiridonova M.L. et al. // Crystallogr. Reports. 2005. V. 50. № 6. P. 918. [Orlova M.P., Kitaev D.B., Спиридонова М.Л. и др. // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 6. С. 993.] <https://doi.org/10.1134/1.2132396>
113. Orlova A.I., Kitaev D.B., Kazantsev N.G. et al. // Radiochemistry. 2002. V. 44. № 4. P. 326. [Orlova A.I., Китаев Д.Б., Казанцев Н.Г. и др. // Радиохимия. 2002. Т. 44. № 4. С. 299.] <https://doi.org/10.1023/A:1020656407183>
114. Popa K., Bregiroux D., Konings R.J.M. et al. // J. Solid State Chem. 2007. V. 180. № 8. P. 2346. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.06.006>
115. Shekunova T.O., Istomin S.Y., Mironov A.V. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 2019. № 27. P. 3242. <https://doi.org/10.1002/ejic.201801182>
116. Salvadó M.A., Pertierra P., Bortun A.I. et al. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. № 16. P. 7207. <https://doi.org/10.1021/ic800818c>
117. Matković B., Prodić B., Šljukić M. et al. // Croat. Chem. Acta. 1968. V. 40. P. 147. <https://hr-cak.srce.hr/208043>
118. Matković B., Kojić-Prodić B., Šljukić M. et al. // Inorg. Chim. Acta. 1970. V. 4. P. 571. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)93352-8](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)93352-8)
119. Locoock A.J. // Struct. Chem. Inorg. Actin. Compd / Eds. Krivovichev I.G. et al. Amsterdam: Elsevier, 2007. P. 217.
120. Guesdon A., Provost J., Raveau B. // J. Mater. Chem. 1999. V. 9. № 10. P. 2583. <https://doi.org/10.1039/a904121d>
121. Shannon R.D., Prewitt C.T. // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 1969. V. 25. № 5. P. 925. <https://doi.org/10.1107/s0567740869003220>
122. Sidey V. // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater. 2016. V. 72. № 4. P. 626. <https://doi.org/10.1107/S2052520616008064>
123. Bamberger C.E., Begun G.M., Brynstad J. et al. // Radiochim. Acta. 1982. V. 31. № 1–2. P. 57. <https://doi.org/10.1524/ract.1982.31.12.57>
124. Botto I.L., Baran E.J. // ZAAC J. Inorg. Gen. Chem. 1977. V. 430. № 1. P. 283. <https://doi.org/10.1002/zaac.19774300129>
125. Dacheux N., Podor R., Brandel V. et al. // J. Nucl. Mater. 1998. V. 252. № 3. P. 179. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(97\)00337-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(97)00337-1)
126. Nazaraly M., Wallez G., Chanéac C. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2006. V. 67. P. 1075. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.01.028>
127. Xu Y., Feng S., Pang W. et al. // Chem. Commun. 1996. № 11. P. 1305. <https://doi.org/10.1039/CC9960001305>
128. Xu Y., Feng S., Pang W. // Mater. Lett. 1996. V. 28. № 4–6. P. 499. [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(96\)00112-7](https://doi.org/10.1016/0167-577X(96)00112-7)
129. Salvado M.A., Pertierra P., Trobajo C. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. № 36. P. 10970. <https://doi.org/10.1021/ja0710297>
130. Bregiroux D., Popa K., Wallez G. // J. Solid State Chem. 2015. V. 230. P. 26. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.06.010>
131. Popa K., Konings R.J.M., Wiss T. et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2007. V. 273. № 3. P. 563. <https://doi.org/10.1007/s10967-007-0910-x>

132. *Lai Y., Chang Y., Wong T. et al.* // Inorg. Chem. 2013. V. 52. № 23. P. 13639.
<https://doi.org/10.1021/ic402208s>
133. *Xu Y.-H., Wang D., Feng S.-H. et al.* // Chem. Res. Chin. Univ. 2000. V. 16. P. 287.
134. *Bevara S., Achary S.N., Patwe S.J. et al.* // Dalton Trans. 2016. V. 45. № 3. P. 980.
<https://doi.org/10.1039/c5dt03288a>
135. *Bevara S., Achary S.N., Patwe S.J. et al.* // AIP Conf. Proc. 2016. V. 1731. P. 1.
<https://doi.org/10.1063/1.4948206>
136. *Bevara S., Mishra K.K., Patwe S.J. et al.* // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 6. P. 3335.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02870>
137. *Bevara S., Rajeswari B., Patwe S.J. et al.* // J. Alloys Compd. 2019. V. 783. P. 310.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.315>
138. *Yu N., Klepov V.V., Schlenz H. et al.* // Cryst. Growth Des. 2017. V. 17. № 3. P. 1339.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b01741>
139. *Ogorodnyk I.V., Zatonovskiy I.V., Baumer V.N. et al.* // Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. 2006. V. 62. № 12. P. 100.
<https://doi.org/10.1107/S0108270106044519>
140. *Майоров П.А., Асабина Е.А., Петьков В.И. и др.* // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 5. С. 660. [*Mayorov P.A., Asabina E.A., Pet'kov V.I. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 5. P. 711.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620050137>
<https://doi.org/10.31857/S0044457X2005013X>
141. *Clearfield A., Troup J.M.* // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. № 2. P. 243.
<https://doi.org/10.1021/j100621a022>
142. *Bohre A., Avasthi K., Pet'kov V.I.* // J. Ind. Eng. Chem. 2017. V. 50. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.01.032>
143. *König K.-H., Eckstein G.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1969. V. 31. № 4. P. 1179.
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(69\)80167-3](https://doi.org/10.1016/0022-1902(69)80167-3)
144. *Lebedev V.N., Rudenko A.V.* // Russ. J. Appl. Chem. 2002. V. 75. № 8. P. 1357. [*Лебедев В.Н., Руденко А.В.* // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 8. С. 1384.]
<https://doi.org/10.1023/A:1020941817972>
145. *Kozlova T.O., Mironov A.V., Istomin S.Y. et al.* // Chem. A. Eur. J. 2020. V. 26. № 53. P. 12188.
<https://doi.org/10.1002/chem.202002527>
146. *Hardwick T.J., Robertson E.* // Can. J. Chem. 1951. V. 29. № 10. P. 818.
<https://doi.org/10.1139/v51-094>
147. *Lindgren O.* // Acta Chem. Scand. 1977. V. 31a. P. 163.
<https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.31a-0163>
148. *Dacheux N., Clavier N., Wallez G. et al.* // Solid State Sci. 2007. V. 9. № 7. P. 619.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.04.015>
149. *Белова Л.Н., Горшков А.И., Иванова О.А. и др.* // Записки Российского минералогического общества. 1984. Т. 113. № 3. С. 360.
150. *Steciuk G., Ghazisaeed S., Kiefer B. et al.* // RSC Adv. 2019. V. 9. № 34. P. 19657.
<https://doi.org/10.1039/c9ra03694f>
151. *Brandel V., Dacheux N.* // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. № 12. P. 4755.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.08.008>
152. *Gebert W., Tillmanns E.* // Acta Crystallogr. 1975. V. B31. № 6. P. 1768.
<https://doi.org/10.1107/S0567740875006115>
153. *Wallez G., Launay S., Souron J.P. et al.* // Chem. Mater. 2003. V. 15. № 20. P. 3793.
<https://doi.org/10.1021/cm031058q>
154. *Черноруков Н.Г., Коршунов И.А., Жук М.И.* // Журн. неорганической химии. 1983. Т. 28. № 7. С. 1656.
155. *Wallez G., Souron J.-P., Quarton M.* // Solid State Sci. 2006. V. 8. № 9. P. 1061.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2006.02.054>
156. *Bénard-Rocherullé P., Louër M., Louër D. et al.* // J. Solid State Chem. 1997. V. 132. № 2. P. 315.
<https://doi.org/10.1006/jssc.1997.7466>
157. *Sato T., Li R., Sato C. et al.* // Phosphorus Res. Bull. 2007. V. 21. P. 44.
<https://doi.org/10.3363/prb.21.44>
158. *Bénard P., Brandel V., Dacheux N. et al.* // Chem. Mater. 1996. V. 8. № 1. P. 181.
<https://doi.org/10.1021/cm950302d>
159. *Yu R., Wang D., Takei T. et al.* // J. Solid State Chem. 2001. V. 157. № 1. P. 180.
<https://doi.org/10.1006/jssc.2000.9072>
160. *Yu R., Wang D., Ishiwata S. et al.* // Chem. Lett. 2004. V. 33. № 4. P. 458.
<https://doi.org/10.1246/cl.2004.458>
161. *Brandel V., Dacheux N., Rousselle J. et al.* // Comptes Rendus Chim. 2002. V. 5. № 8–9. P. 599.
[https://doi.org/10.1016/S1631-0748\(02\)01419-4](https://doi.org/10.1016/S1631-0748(02)01419-4)
162. *Felder J.B., Calder S., Zur Loye H.C.* // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 15. P. 9286.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01284>
163. *Bray T.H., Sullens T.A., Shvareva T.Y. et al.* // J. Solid State Chem. 2007. V. 180. № 1. P. 70.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.09.019>
164. *Leblanc M., Maisonneuve V., Tressaud A.* // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 2. P. 1191.
<https://doi.org/10.1021/cr500173c>
165. *Brahim A., Mohamed Mongi F., Amor H.* // Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Reports Online 2002. V. 58. № 11. P. 198.
<https://doi.org/10.1107/s1600536802018664>
166. *Liu J.Y., Wu D., Sun W.M. et al.* // Dalton Trans. 2014. V. 43. № 48. P. 18066.
<https://doi.org/10.1039/c4dt02347a>
167. *Yu N., Klepov V.V., Modolo G. et al.* // Inorg. Chem. 2014. V. 53. № 20. P. 11231.
<https://doi.org/10.1021/ic5018246>
168. *Rouse J., Weller M.T.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2009. V. 44. № 46. P. 10330.
<https://doi.org/10.1039/b912262a>