

Российская Академия Наук

М.М. Годнева

ХИМИЯ ПОДГРУППЫ ТИТАНА

**ФТОРИДЫ, ФОСФАТЫ, ФТОРОФОСФАТЫ
ИЗ ВОДНЫХ СРЕД**



Российская Академия Наук
КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР

Институт химии и технологии редких элементов
и минерального сырья им. И.В. Тананаева

М.М. Годнева

ХИМИЯ ПОДГРУППЫ ТИТАНА

**ФТОРИДЫ, ФОСФАТЫ, ФТОРОФОСФАТЫ
ИЗ ВОДНЫХ СРЕД**

Апатиты
2015

УДК 546
ББК 24.124
Г 59

Печатается по постановлению Президиума КНЦ РАН

Ответственный редактор – чл.-корр. РАН А.И. Николаев

Рецензенты:

докт. техн. наук В.И. Иваненко,
докт. техн. наук В.А. Маслобоев

Г 59 **Годнева М.М.** Химия подгруппы титана: фториды, фосфаты, фторофосфаты из водных сред / М.М. Годнева; [отв. ред. А.И. Николаев]; Ин-т химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН. – Апатиты: КНЦ РАН, 2015. – 222 с.

ISBN 978-5-91137-335-1

В монографии рассмотрено фазообразование во фторидно-фосфатных водных системах соединений подгруппы титана с разграничением полей их существования, установлением химического состава, строения и характеристик: кристаллооптических, рентгенометрических, термических, химических связей, морфологии кристаллов и рентгенолюминесцентных свойств. Проведено сопоставление всех выделенных к настоящему времени соединений, относящихся к фторофосфатометаллатам элементов подгруппы титана со щелочными катионами, что позволило произвести их систематику и прогнозировать возможность образования новых соединений.

Монография состоит из 5 глав, в которых рассмотрены фазообразование в 14 системах (по 2-3 разрезам в каждой), характеристика соединений, а также проведено их сопоставление и прогнозирование. Книга предназначена для научных и инженерно-технических работников, преподавателей, аспирантов и студентов. Ил. – 53, табл. – 65, библиогр. – 182 назв.

УДК 546
ББК 24.124

ISBN 978-5-91137-335-1

© Годнева М.М., 2015
© ФГБУН Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, 2015
© ФГБУН Кольский научный центр РАН, 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
ПРЕДИСЛОВИЕ.....	5
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	6
ВВЕДЕНИЕ.....	7
Глава 1. Фазообразование в системах	
$\text{TiOCl}_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-MF(HF)-H}_2\text{O}$ (M – K, Rb, Cs).....	9
Глава 2. Фазообразование в системах на основе циркония... 18	
2.1. Системы с натрием $\text{ZrO(NO}_3)_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-NaF(HF)-H}_2\text{O}$	21
2.2. Системы с калием..... 26	
2.2.1. $\text{ZrO(NO}_3)_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-KF-H}_2\text{O}$ 26	
2.2.2. $\text{ZrO(NO}_3)_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-HF-KF-H}_2\text{O}$ 34	
2.3. Система с рубидием. $\text{ZrO(NO}_3)_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-RbF-H}_2\text{O}$...	34
2.4. Системы с цезием..... 39	
2.4.1. $\text{ZrO(NO}_3)_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-CsF-H}_2\text{O}$ 39	
2.4.2. $\text{ZrO(NO}_3)_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-HF-CsF-H}_2\text{O}$ 44	
Глава 3. Фазообразование в системах на основе гафния..... 49	
3.1. Системы с калием $\text{HfO(NO}_3)_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-KF(HF)-H}_2\text{O}$..	50
3.2. Система с рубидием $\text{HfO(NO}_3)_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-RbF-H}_2\text{O}$	52
3.3. Система с цезием $\text{HfO(NO}_3)_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-CsF-H}_2\text{O}$...	57
Глава 4. Характеристика фторофосфатометаллатов..... 61	
4.1. Кристалломорфология 61	
4.2. Химические связи и строение..... 65	
4.2.1. Химические связи (ИК-спектроскопия).... 66	
4.2.2. Строение фторофосфатометаллатов (ЯМР) 73	
4.3. Термическая устойчивость..... 80	
4.3.1. Соединения титана..... 82	
4.3.2. Соединения циркония..... 82	
4.3.2.1. Фторофосфатоцирконаты натрия... 82	
4.3.2.2. Фторофосфатоцирконаты калия... 83	
4.3.2.3. Фторофосфатоцирконаты рубидия... 84	
4.3.2.4. Фторофосфатоцирконаты цезия... 85	
4.3.3. Соединения гафния..... 92	
4.3.3.1. Фторофосфат гафния..... 92	
4.3.3.2. Фторофосфатогафнаты калия..... 92	
4.3.3.3. Фторофосфатогафнаты рубидия... 93	
4.3.3.4. Фторофосфатогафнаты цезия..... 94	
4.3.4. Сопоставление данных термического анализа..... 98	
4.4. Люминесцентные свойства..... 102	

Глава 5. Сопоставление фазообразования во фторофосфатных системах с элементами подгруппы титана.....	116
5.1. Систематика по типам и прогнозирование новых соединений.....	116
5.2. Влияние составляющих элементов на фазообразование.....	125
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	132
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	133
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	152
Фазообразование в системах MeOА ₂ –НЗРО ₄ –MF–H ₂ O (Me – Ti, Zr, Hf; M – Na, K, Rb, Cs; A – NO ₃ ⁻ , Cl).....	152
Рентгенометрические характеристики.....	159
Кристаллооптические характеристики.....	177
Волновые числа максимумов полос поглощения в ИК- спектрах.....	180
Рентгенолюминесцентные характеристики.....	186
ИК-спектры.....	190
Кривые ТА.....	198
Спектры рентгенолюминесценции.....	207
ФОРМУЛЬНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ.....	210