

## НОВЫЙ ФОРМУЛЬНЫЙ ТИП ФОСФАТОВ СО СТРУКТУРОЙ МИНЕРАЛА ЛАНГБЕЙНИТА

© 2020 г. В. И. Петьков<sup>a,\*</sup>, А. А. Алексеев<sup>a</sup>, Е. А. Асабина<sup>a</sup>, А. М. Ковальский<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет имени Н. И. Лобачевского, пр. Гагарина 23, Нижний Новгород, 603950 Россия

<sup>b</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, 119049 Россия

\*e-mail: petkov@inbox.ru

Поступило в Редакцию 12 сентября 2019 г.

После доработки 12 сентября 2019 г.

Принято к печати 15 сентября 2019 г.

Фосфаты нового формульного типа  $A_{5/3}MgE_{4/3}(PO_4)_3$  ( $A = K, Rb$ ;  $E = Ti, Zr$ ) со структурой лангбейнита синтезированы золь-гель методом с последующей термообработкой и изучены с использованием методов рентгеновской дифракции, ИК спектроскопии и электронной микроскопии.

**Ключевые слова:** фосфаты, структура лангбейнита, метод Ритвельда, тепловое расширение

**DOI:** 10.31857/S0044460X20040198

Фосфаты – структурные аналоги природного минерала лангбейнита  $K_2Mg_2(SO_4)_3$  [1, 2] – привлекают внимание возможностями комбинирования различных по химической природе элементов в единой кристаллической решетке и, соответственно, получения интересных свойств, таких как оптические, люминесцентные, магнитные, ферроэлектрические [3–12]. Благодаря широкому изоморфизму катионов в соединениях со структурой лангбейнита, их радиационной и химической стабильности, они рассматриваются и как инертные стабильные керамические матрицы для иммобилизации радиоактивных отходов [13, 14].

Кристаллическая структура лангбейнита  $M_2L_2(XO_4)_3$  характеризуется каркасом  $\{[L_2(XO_4)_3]^{p-}\}_{3\infty}$ , построенным из связанных углами октаэдров  $LO_6$  и тетраэдров  $XO_4$ , причем каждый октаэдр связан с шестью тетраэдрами, а каждый тетраэдр с четырьмя октаэдрами. Каркас определяет границы объемных междоузельных замкнутых полостей. Кристаллохимическая формула фосфатов с решеткой этого типа имеет вид  $(M1)^{[9]}(M2)^{[6-12]}[(L1)^{[6]}(L2)^{[6]}(PO_4)_3]_{3\infty}$ . В позиции L каркаса обычно входят по отдельности или в различных сочетаниях катионы небольших размеров в степенях окисления +2, +3 или +4.

В расчете на формульную единицу имеются две внекаркасные позиции (M1) и (M2), заселяемые двумя или, значительно реже, меньшим количеством катионов (в большинстве случаев девятикоординированных), чаще всего в степенях окисления +1 и +2. Большинство соединений со структурой лангбейнита кубические с пространственной группой  $P2_13$  и реже орторомбические (некоторые сульфаты и ванадаты) с пространственной группой  $P2_12_12_1$ , некоторые подвергаются фазовым переходам  $P2_13 \rightarrow P2_12_12_1$  [15–17].

Теоретически возможные формульные типы (составы) фосфатов со структурой лангбейнита могут быть рассчитаны из условий формирования каркаса и соответствия его отрицательного заряда суммарному положительному заряду двух заселенных катионами внекаркасных позиций. Обобщенная формула каркаса, когда в две позиции L будут входить два катиона (одинаковых или различных) в степенях окисления  $m$  и  $n$ , примет вид:  $[L_r^{m+}L_s^{n+}(PO_4)_3]^{p-}$ . Переменные величины  $r, s, m, n, p$  связаны между собой зависимостями:  $r + s = 2$  и  $9 - (m \cdot r + n \cdot s) = p$ . Последнее выражение вытекает из принципа электронейтральности. С учетом полной занятости двух внекаркасных позиций

становится очевидным, что заряды  $p$  лангбейнитовых каркасов могут принимать значения от 2 до 4. Соблюдая эти ограничения, мы исследовали ранее следующие типы лангбейнитоподобных фосфатов:  $A_2^+[M^{2+}_{0.5}E^{4+}_{1.5}(PO_4)_3][Cs_2Mn_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3]$  [18]  $cr=0.5, m=2, s=1.5, n=4, p=2$  и  $A^+M^{2+}[MgE^{4+}(PO_4)_3]$  ( $A=K, Rb, Cs; M=Sr, Pb, Ba; E=Ti, Zr$ ) [19]  $cr=1, m=2, s=1, n=4, p=3$ . Если позиции L каркаса заселить катионами  $M^{2+}$  и  $E^{4+}$  (как в последнем случае), но во внекаркасные позиции (M1 и M2) ввести катионы-компенсаторы в степенях окисления +1 и +4, можно предсказать неизвестный ранее формульный состав фосфатов, которые будут кристаллизоваться в обсуждаемом структурном типе:  $A_{5/3}^+E_{1/3}^{4+}[M^{2+}E^{4+}(PO_4)_3] = A_{5/3}M^{2+}E_{4/3}^{4+}(PO_4)_3$ .

Цель работы – синтезировать фосфаты  $A_{5/3}MgE_{4/3}(PO_4)_3$  ( $A=K, Rb; E=Ti, Zr$ ) с ожидаемой структурой минерала лангбейнита, изучить их фазообразование и термическое поведение, провести уточнение кристаллической структуры.

Результаты РФА показали образование однофазных фосфатов  $A_{5/3}MgE_{4/3}(PO_4)_3$  ( $A=K, Rb; E=Ti, Zr$ ) со структурой лангбейнита. На рентгенограммах образцов, отожженных при температурах 600–700°C, имелись интенсивные рефлексы отражения фаз со структурой лангбейнита, а также  $TiP_2O_7, K_3PO_4, Rb_3PO_4, ZrO_2, Mg_3(PO_4)_2$ , которые при ступенчатом повышении температуры до 850°C полностью реагировали с образованием однофазных фосфатов (рис. 1). Дальнейшее повышение температуры увеличивало кристалличность образцов. Параметры элементарных ячеек синтезированных соединений растут при увеличении радиуса катиона щелочного и(или) переходного металла (табл. 1). Соединения кристаллизуются в пространственной группе  $P2_13$ , число формульных единиц равно 4.

Результаты электронной микроскопии и микрозондового анализа показали, что образцы гомогенны и представляют собой зерна различной формы. Размеры зерен колеблются от 1 до 5 мкм. Данные микрозондового анализа показали однородность состава зерен, химический состав отвечал, к примеру, формуле  $Rb_{1.69(4)}Mg_{0.97(3)}Zr_{1.38(5)}P_{2.97(4)}O_{12}$ .

Результаты ИК спектроскопии, чувствительной к ближнему порядку расположения атомов в структуре, подтверждают образование ортофосфа-

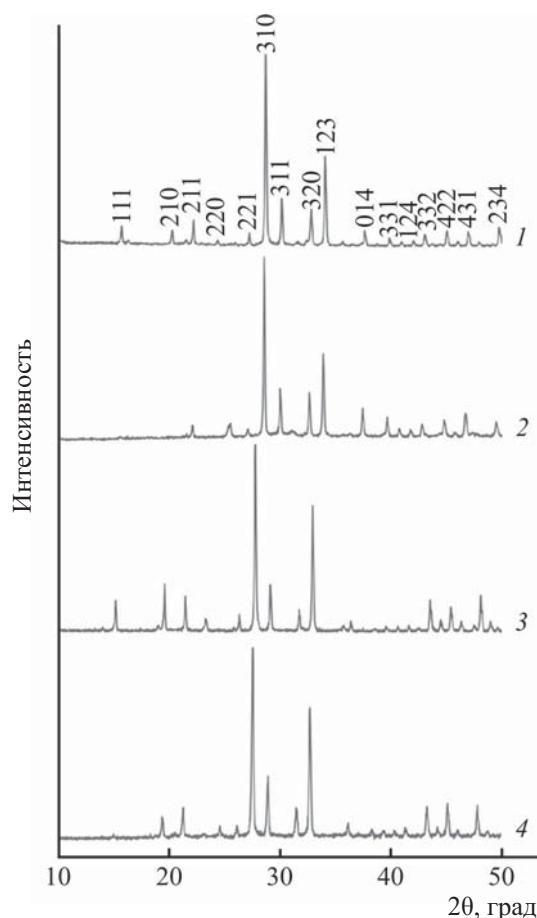
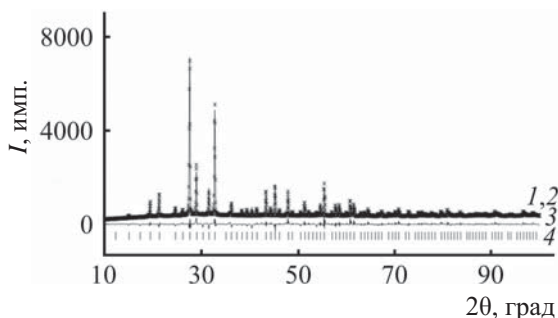


Рис. 1. Рентгенограммы фосфатов  $K_{5/3}MgTi_{4/3}(PO_4)_3$  (1),  $Rb_{5/3}MgTi_{4/3}(PO_4)_3$  (2),  $K_{5/3}MgZr_{4/3}(PO_4)_3$  (3),  $Rb_{5/3}MgZr_{4/3}(PO_4)_3$  (4).

тов. ИК спектры полученных образцов со структурой лангбейнита типичны для фосфатов, кристаллизующихся в пространственной группе  $P2_13$ . Позиционная симметрия иона  $PO_4^{3-}$  в структуре

Таблица 1. Кристаллографические характеристики фосфатов  $A_{5/3}MgE_{4/3}(PO_4)_3$  ( $A=K, Rb; E=Ti, Zr$ )

Фосфат	Пространственная группа (Z)	$a, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
$K_{5/3}MgTi_{4/3}(PO_4)_3$	$P2_13$ (4)	9.836(3)	951.6(1)
$Rb_{5/3}MgTi_{4/3}(PO_4)_3$	$P2_13$ (4)	9.924(4)	977.4(2)
$K_{5/3}MgZr_{4/3}(PO_4)_3$	$P2_13$ (4)	10.176(6)	1053.7(4)
$Rb_{5/3}MgZr_{4/3}(PO_4)_3$	$P2_13$ (4)	10.203(3)	1062.1(4)



**Рис. 2.** Экспериментальная (1), вычисленная (2) и разностная (3) рентгенограммы  $\text{Rb}_{5/3}\text{MgZr}_{4/3}(\text{PO}_4)_3$ . Штрихами (4) показаны положения брегговских рефлексов.

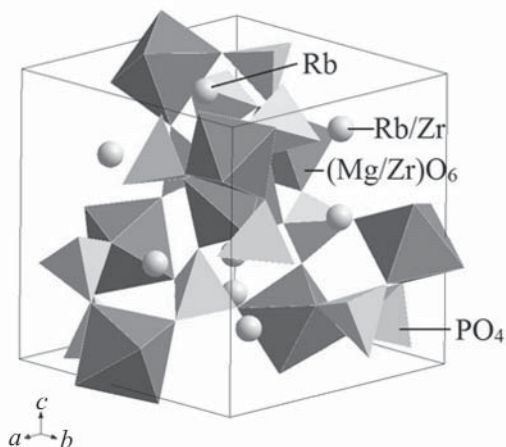
лангбейнита понижается до  $C_1$ . Правила отбора допускают появление в ИК спектрах одной полосы колебаний  $\nu_s$ , двух полос  $\delta_s$  и по три полосы  $\nu_{as}$  и  $\delta_{as}$  колебаний. В спектре фосфатов в области  $\nu_{as}$  ( $1170\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ ) и  $\delta_{as}$  ( $670\text{--}500\text{ см}^{-1}$ ) колебаний проявляются все разрешенные полосы, плечо с максимумом при  $\sim 920\text{ см}^{-1}$  соответствует  $\nu_s$  колебанию, полосы при  $450$  и  $420\text{ см}^{-1}$  –  $\delta_s$  колебаниям.

Кристаллическая структура  $\text{Rb}_{5/3}\text{MgZr}_{4/3}(\text{PO}_4)_3$

**Таблица 2.** Параметры эксперимента и результаты уточнения кристаллической структуры фосфата  $\text{Rb}_{5/3}\text{MgZr}_{4/3}(\text{PO}_4)_3$

Параметр	Значение
Пространственная группа	$P2_13$ (но. 198)
$Z$	4
Интервал углов $2\theta$ , град	10–100
$a$ , Å	10.2032(4)
$V$ , Å <sup>3</sup>	1062.2(1)
Число отражений	112
Число уточняемых параметров <sup>a</sup>	28 + 18
Факторы достоверности, %:	
$R_{wp}$ ; $R_p$	6.11; 4.26
$R_I$ ; $R_F$	4.15; 2.3
$S$	4.11

<sup>a</sup> Первое число – фоновые и профильные параметры, шкальный фактор, текстура, параметры элементарной ячейки; второе число – позиционные, тепловые параметры атомов и их заселенности.



**Рис. 3.** Фрагмент структуры  $\text{Rb}_{5/3}\text{MgZr}_{4/3}(\text{PO}_4)_3$ .

уточнена по данным порошковой рентгенографии методом Ритвельда. Условия съемки, параметры элементарной ячейки и основные результаты уточнения структуры представлены в табл. 2. На рис. 2 показаны экспериментальная, вычисленная и разностная рентгенограммы  $\text{Rb}_{5/3}\text{MgZr}_{4/3}(\text{PO}_4)_3$ . Координаты атомов и их изотропные тепловые параметры приведены в табл. 3. Фрагмент структуры  $\text{Rb}_{5/3}\text{MgZr}_{4/3}(\text{PO}_4)_3$  приведен на рис. 3. Структура состоит из октаэдров  $(\text{Mg}/\text{Zr})\text{O}_6$  и тетраэдров  $\text{PO}_4$ , которые связаны вершинами и образуют трехмерный каркас. Катионы рубидия и циркония располагаются в крупных замкнутых полостях.

В каркасе структуры ионы  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Zr}^{4+}$  разупорядочены по двум кристаллографически независимым позициям и координируются шестью атомами кислорода. В одной из позиций степень заселения магнием 55.7% и цирконием 44.3%, в другой позиции – магнием 44.3%, цирконием 55.7%. В полостях каркаса ионы  $\text{Rb}^+$  и  $\text{Zr}^{4+}$  также разупорядочены по двум кристаллографически независимым позициям. Одна из позиций заселена рубидием. В другой позиции степень заселения рубидием 66.7%, цирконием 33.3%.

В табл. 4 приведены рассчитанные длины связей в полиэдрах. Они характерны для структуры лангбейнита. Внекаркасные позиции, заполненные только рубидием, образуют 9-координированные кислородом полиэдры, длины связей изменяются в диапазоне от 2.74 до 3.39 Å. Позиции заполненные рубидием и цирконием образуют полиэдры с дли-

**Таблица 3.** Координаты и изотропные тепловые параметры атомов в структуре  $\text{Rb}_{5/3}\text{MgZr}_{4/3}(\text{PO}_4)_3$

Атом	Позиция	$x$	$y$	$z$	$B, \text{Å}^2$
$\text{A}^{1a}$	$4a$	0.2923(4)	0.2923(4)	0.2923(4)	2.2(4)
$\text{A}^{2a}$	$4a$	0.0941(7)	0.0941(7)	0.0941(7)	3.1(7)
$\text{M}^{1a}$	$4a$	0.8536(9)	0.8536(9)	0.8536(9)	0.74(3)
$\text{M}^{2a}$	$4a$	0.5686(6)	0.5686(6)	0.5686(6)	0.91(6)
P	$12b$	0.2614(13)	-0.3758(16)	0.4655(15)	1.2(5)
$\text{O}^1$	$12b$	-0.0047(24)	0.0791(23)	0.3428(22)	0.65(7)
$\text{O}^2$	$12b$	0.2612(23)	-0.3966(22)	0.3043(26)	0.65(7)
$\text{O}^3$	$12b$	0.4915(28)	0.0389(29)	0.3017(26)	0.65(7)
$\text{O}^4$	$12b$	0.1841(25)	-0.2569(29)	0.4807(29)	0.65(7)

<sup>a</sup> Заселенность:  $\text{A}^1 [0.667\text{Rb}^+ + 0.333\text{Zr}^{4+}]$ ,  $\text{A}^2 [\text{Rb}^+]$ ,  $\text{M}^1 [0.557\text{Zr}^{4+} + 0.443\text{Mg}^{2+}]$ ,  $\text{M}^2 [0.443\text{Zr}^{4+} + 0.557\text{Mg}^{2+}]$ .

нами связей от 3.19 до 3.48 Å. Катионы магния и циркония в неравноценно заполненных позициях каркаса, образуют с кислородом октаэдры. Длины связей (Mg/Zr)–O в каркасных октаэдрах изменяются в пределах от 1.92 до 2.31 Å. Тетраэдры PO<sub>4</sub> деформированы, имеются две равноценные связи P–O (1.66–1.69 Å), и две более короткие связи (1.46 и 1.54 Å).

Результаты исследования соединений  $\text{A}_{5/3}\text{MgE}_{4/3}(\text{PO}_4)_3$  (A = K, Rb; E = Ti, Zr) расширяют картину фазообразования известных фосфатов со структурой лангбейнита. Результаты уточнения структуры показали, что каркас заселяют катионы E<sup>4+</sup> и магния, а в полостях располагаются катионы A<sup>+</sup> и E<sup>4+</sup>. Такое распределение катионов по каркасным и внекаркасным позициям обеспечивает релаксацию деформированной структуры: снижение внутренних напряжений и, как следствие, повышение термической устойчивости.

Термическое поведение синтезированных фосфатов  $\text{K}_{5/3}\text{MgTi}_{4/3}(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{K}_{5/3}\text{MgZr}_{4/3}(\text{PO}_4)_3$  изучено методом высокотемпературной рентгенографии. Параметр  $a$  и объем  $V$  элементарных кубических ячеек образцов со структурой лангбейнита увеличиваются линейно с ростом температуры. Эти материалы при повышении температуры равномерно расширяются по всем направлениям и имеют положительные коэффициенты теплового расширения. Тепловое расширение непосредственно влияет на среднюю кинетическую энергию колеблющихся частиц в теле, на средние расстояния между узлами кристаллической решетки и связано с несимметричностью (ангармонизмом) тепловых колебаний атомов, благодаря чему межа-

томные расстояния в условиях переменной температуры изменяются. Коэффициенты теплового линейного расширения, рассчитанные для интервала 25–800°C, позволяют отнести  $\text{K}_{5/3}\text{MgZr}_{4/3}(\text{PO}_4)_3$  к средне- ( $\alpha_a = 5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ), а  $\text{K}_{5/3}\text{MgTi}_{4/3}(\text{PO}_4)_3$  – к высоко- ( $\alpha_a = 11 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) расширяющимся веществам. Коэффициент теплового линейного расширения обусловлен прочностью химических связей в структуре: расширение оказывается тем большим, чем менее прочными являются связи между атомами [20, 21]. Очевидно, что в синтезированных изоструктурных и изоформульных фосфатах связи P–O в тетраэдрах более прочные, чем связи L–O в LO<sub>6</sub> полиэдрах (L = Zr, Ti). Цирконий и титан формируют химические связи с разной кова-

**Таблица 4.** Основные межатомные расстояния ( $d$ ) в полиэдрах (Mg/Zr)O<sub>6</sub>, (Rb/Mg)O<sub>6</sub> и PO<sub>4</sub> структуры  $\text{Rb}_{5/3}\text{MgZr}_{4/3}(\text{PO}_4)_3$

Связь	$d, \text{Å}$
Rb <sup>1</sup> /Zr <sup>1</sup> –O <sup>2</sup> ( $x = 3$ )	3.192(27)
Rb <sup>1</sup> /Zr <sup>1</sup> –O <sup>4</sup> ( $x = 3$ )	3.209(26)
Rb <sup>1</sup> /Zr <sup>1</sup> –O <sup>3</sup> ( $x = 3$ )	3.481(28)
Rb <sup>2</sup> –O <sup>1</sup> ( $x = 3$ )	2.735(24)
Rb <sup>2</sup> –O <sup>3</sup> ( $x = 3$ )	3.392(31)
Rb <sup>2</sup> –O <sup>4</sup> ( $x = 3$ )	3.036(29)
Mg <sup>1</sup> /Zr <sup>2</sup> –O <sup>2</sup> ( $x = 3$ )	1.918(27)
Mg <sup>1</sup> /Zr <sup>2</sup> –O <sup>3</sup> ( $x = 3$ )	1.995(31)
Mg <sup>2</sup> /Zr <sup>3</sup> –O <sup>1</sup> ( $x = 3$ )	1.909(24)
Mg <sup>2</sup> /Zr <sup>3</sup> –O <sup>4</sup> ( $x = 3$ )	2.309(29)
P–O <sup>4</sup>	1.455(32)
P–O <sup>3</sup>	1.539(33)
P–O <sup>2</sup>	1.658(31)
P–O <sup>1</sup>	1.689(28)

лентной составляющей. Большой размер катиона  $Zr^{4+}$  определяет более высокие силовые характеристики (степень ковалентности) связей  $Zr-O$ , чем у связей  $Ti-O$ . Как следствие, термические деформации структуры  $K_{5/3}MgZr_{4/3}(PO_4)_3$  имеют меньшую величину по сравнению с  $K_{5/3}MgTi_{4/3}(PO_4)_3$ . Поскольку соединения расширяются изотропно ( $\alpha_a = \alpha_b = \alpha_c$ ), коэффициент объемного теплового расширения их ( $\alpha_V$ ) равен утроенному коэффициенту линейного теплового расширения.

Семейство минералангбейнита дополнено новым формульным типом  $A_{5/3}E_{1/3}^{4+}[M^{2+}E^{4+}(PO_4)_3]$  – фосфатами состава  $A_{5/3}MgE_{4/3}(PO_4)_3$  ( $A = K, Rb$ ;  $E = Ti, Zr$ ). В работе исследовано их фазообразование, уточнена кристаллическая структура, изучена термическая стабильность и тепловое расширение. Показано, что основой структур является трехмерный каркас из соединяющихся общими вершинами тетраэдров  $PO_4$  и октаэдров  $(Mg/E)O_6$ , атомы калия (рубидия) и циркония заселяют внекаркасные позиции. Фосфаты при повышении температуры от 25 до 800°C равномерно расширяются по всем направлениям, не претерпевают полиморфных переходов. Коэффициенты теплового линейного расширения  $K_{5/3}MgZr_{4/3}(PO_4)_3$  и  $K_{5/3}MgTi_{4/3}(PO_4)_3$  позволяют отнести их, соответственно, к средне- и высокорасширяющимся веществам.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез фосфатов  $A_{5/3}MgE_{4/3}(PO_4)_3$  ( $A = K, Rb$ ;  $E = Ti, Zr$ ) проводили золь-гель методом с последующей термообработкой. Смешивали в стехиометрических количествах водные растворы следующих реактивов марки ХЧ: хлорид щелочного металла ( $K$  или  $Rb$ ), хлорид магния, оксихлорид титана или циркония, дигидрофосфат аммония. Далее смесь сушили последовательно при 90 и 150°C в течение 12 ч на каждом этапе и подвергали термообработке при доступе воздуха при 600–900°C в течение 20–26 ч на каждой стадии. Поэтапное нагревание чередовали с диспергированием для обеспечения гомогенизации смесей. Для более полного протекания реакций порошки прессовали в диски.

Характеристики образцов были получены с помощью электронной микроскопии и микронного анализа, рентгенографии, ИК-спектроскопического анализа. Контроль химиче-

ского состава и однородности фосфатов осуществляли на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-7600F с термополовой электронной пушкой (катод Шоттки). Микроскоп имеет систему микроанализа – энергодисперсионный спектрометр OXFORD X-Max 80 (Premium) с полупроводниковым кремний-дрейфовым детектором. Погрешность при определении элементного состава образцов составляла не более 2 ат%.

Рентгенографические исследования выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 ( $CuK_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ , диапазон углов  $2\theta = 10-60^\circ$ ). Анализ проводили после каждого этапа термической обработки для получения информации о фазовом составе соединений и последующем контроле однофазности фосфатов. Высокотемпературные исследования изучали на этом же приборе с приставкой HA-1001 Shimadzu с дискретным режимом изменения температуры в интервале 20–800°C с шагом 100°C. Измерения температуры осуществляли платино-родиевой термопарой, с погрешностью измерений не более 2%. Параметры элементарных ячеек определяли методом наименьших квадратов по проиндцированным дифрактограммам.

Для структурных исследований была записана дифрактограмма образца  $Rb_{5/3}MgZr_{4/3}(PO_4)_3$  в интервале углов  $2\theta = 10-110^\circ$  с шагом сканирования  $0.02^\circ$  и выдержкой в точке 15 с. Уточнение структуры осуществляли методом полнопрофильного анализа по данным порошковой рентгенографии с использованием программы RIETAN-97 [22, 23]. Аппроксимирование пиков осуществляли согласно модифицированной функции псевдо-Войта [24]. В качестве модели для уточнения кристаллической структуры использовали  $K_{1.75}Ti_2(PO_4)_3$  [25].

ИК-спектроскопические исследования проводили для подтверждения функционального состава образцов. ИК спектры поглощения записаны на ИК Фурье-спектрометре FSM-1201 в диапазоне волновых чисел 400–1400  $cm^{-1}$ .

### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-12063).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sarrign M.L.M., Clemente A.R., Vila L.M.* // J. Solid State Chem. 1990. Vol. 84. P. 308. doi 10.1016/0022-4596(90)90329-V
2. *Затовский И.В., Слободяник Н.С., Ущанивская Т.И., Огородник И.В., Бабарик А.А.* // ЖПХ. 2006. Т. 79. С. 12; *Zatovskii I.V., Slobodyanik N.S., Ushchapivskaya T.I., Ogorodnik I.V., Babarik A. A.* // Russ. J. Appl. Chem. 2006. Vol. 79. P. 10. doi 10.1134/S1070427206010034
3. *Петьков В.И., Щелоков И.А., Суражская М.Д., Палкина К.К., Канищева А.С.* // ЖНХ. 2010. Т. 55. С. 1434; *Pet'kov V.I., Shchelokov I.A., Surazhskaya M.D., Palkina K.K., Kanishcheva A.S., Knyazev A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. Vol. 55. P. 1352. doi 10.1134/S0036023610090044
4. *Souamti A., Martín I.R., Zayani L., Hernández-Rodríguez M.A., Soler-Carracedo K., Lozano-Gorrín A.D., Lalla E., Ben Hassen Chehimi D.* // J. Luminescence. 2016. Vol. 177. P. 160. doi 10.1016/j.jlumin.2016.04.045
5. *Battle P.D., Gibb T.C., Nixon S., Harrison, W.T.A.* // J. Solid State Chem. 1988. Vol. 75. P. 21. doi 10.1016/0022-4596(88)90299-X
6. *Ogorodnyk I.V., Zatovsky I.V., Slobodyanik N.S., Baumer V.N., Shishkin O.V.* // J. Solid State Chem. 2006. Vol. 179. P. 3461. doi 10.1016/j.jssc.2006.07.015
7. *Sadhasivam S., Manivel P., Jeganathan K., Jayasankar C.K., Rajesh N.P.* // Mater. Lett. 2017. Vol. 188. P. 399. doi.org/10.1016/j.matlet.2016.11.091
8. *Liu J., Duan X., Zhang Y., Li Z., Yu F., Jiang H.* // J. Alloys Compd. 2016. Vol. 660. P. 356. doi 10.1016/j.jallcom.2015.11.147
9. *Pet'kov V.I., Asabina E.A., Markin A.V., Alekseev A.A., Smirnova N.N.* // J. Therm. Anal. Cal. 2016. Vol. 124. N 3. P. 1535. doi 10.1007/s10973-016-5319-8
10. *Souamti A., Kahlaoui M., Mohammed B., Lozano-Gorrín A.D., Chehimi D.B.H.* // Ceram. Int. 2017. Vol. 43. N 14. P. 10939. doi 10.1016/j.ceramint.2017.05.132
11. *Асабина Е.А., Петьков В.И., Гобечия Е.Р., Кабалов Ю.К., Похолок К.В., Куражковская В.С.* // ЖНХ. 2008. Т. 53. С. 45; *Asabina E.A., Pet'kov V.I., Gobechiya E.R., Kabalov Yu.K., Pokholok K.V., Kurazhkovskaya V.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. Vol. 53. P. 40. doi 10.1134/S0036023608010075
12. *Цыренова Г.Д., Павлова Н.Н.* // Неорг. матер. 2011. Т. 47. № 7. С. 872; *Tsyrenova G.D., Pavlova N.N.* // Inorg. Mater. 2011. Vol. 47. N 7. P. 786. doi 10.1134/S0020168511070235
13. *Петьков В.И., Асабина Е.А., Лукутцов А.А., Корчемкин И.В., Алексеев А.А., Демарин В.Т.* // Радиохимия. 2015. Т. 57. № 6. С. 540; *Pet'kov V.I., Asabina E.A., Lukutsov A.A., Korchemkin I.V., Alekseev A.A., Demarin V.I.* // Radiochemistry. 2015. Vol. 57. N 6. P. 632. doi 10.1134/S1066362215060119
14. *Pratheep Kumar S., Gopal B.* // J. Alloys Compd. 2016. Vol. 657. P. 422. doi 10.1016/j.jallcom.2015.10.088
15. *Glogarová M.* // Phys. Status Solidi (a). 1974. Vol. 22. N 1. P. K69. doi 10.1002/pssa.2210220159
16. *Hikita T., Kitabatake M., Ikeda T.* // J. Phys. Soc. Japan. 1980. Vol. 49. N 4. P. 1421. doi 10.1143/JPSJ.49.1421
17. *Trussov I.A., Male L.L., Sanjuan M.L., Orera A., Slater P.R.* // J. Solid State Chem. 2019. Vol. 272. P. 157. doi 10.1016/j.jssc.2019.02.014
18. *Зарипов А.Р., Орлова В.А., Петьков В.И., Слюнчев О.М., Галузин Д.Д., Ровный С.И.* // ЖНХ. 2009. Т. 54. С. 47; *Zaripov A.R., Orlova V.A., Pet'kov V.I., Slyunchev O.M., Galuzin D.D., Rovnyi S.I.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. Vol. 54. P. 45. doi 10.1134/S0036023609010112
19. *Петьков В.И., Алексеев А.А., Асабина Е.А., Боровикова Е.Ю., Ковальский А.М.* // ЖНХ. 2017. Т. 62. № 7. С. 887. doi 10.7868/S0044457X17070170; *Pet'kov V.I., Alekseev A.A., Asabina E.A., Borovikova E.Y., Koval'ski A.M.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. Vol. 62. N 7. P. 870. doi 10.1134/S0036023617070178
20. *Филатов С.К.* Высокотемпературная кристаллохимия. Теория, методы и результаты исследований. Л.: Недра, 1990. 288 с.
21. *Кривовичев С.В., Филатов С.К.* Кристаллохимия минералов и неорганических соединений с комплексами анионоцентрированных тетраэдров. СПб: СПбГУ, 2001. 200 с.
22. *Rietveld H.M.* // Acta Crystallogr. 1967. Vol. 22. Pt 1. P. 151. doi 10.1107/S0365110X67000234
23. *Kim Y.I., Izumi F.* // J. Ceram. Soc. Japan. 1994. Vol. 102. P. 401. doi 10.2109/jcersj.102.401
24. *Izumi F.* // The Rietveld Method. New York: Oxford University Press, 1993. Ch. 13. P. 236. doi 10.1002/crat.2170300412
25. *Leclaire A., Benmoussa A., Borel M.M., Grandin A., Raveau B.* // J. Solid State Chem. 1989. Vol. 78. P. 227. doi 10.1016/0022-4596(89)90101-1

## New Formula Type of Phosphates with Langbeinite Mineral Structure

V. I. Pet'kov<sup>a,\*</sup>, A. A. Alekseev<sup>a</sup>, E. A. Asabina<sup>a</sup>, and A. M. Koval'skii<sup>b</sup>

<sup>a</sup> National Research Lobachevsky State University, Nizhni Novgorod, 603950 Russia

<sup>b</sup> Moscow Institute of Steel and Alloys (National University of Science and Technology), Moscow, 119049 Russia

\*e-mail: petkov@inbox.ru

Received September 12, 2019; revised September 12, 2019; accepted September 15, 2019

Phosphates of the new formula type  $A_{5/3}MgE_{4/3}(PO_4)_3$  ( $A = K, Rb$ ;  $E = Ti, Zr$ ) with a langbeinite structure were synthesized by the sol-gel method with subsequent heat treatment and studied using X-ray diffraction, IR spectroscopy, and electron microscopy methods.

**Keywords:** phosphates, langbeinite structure, Rietveld method, thermal expansion