А. Ф. СЕЛЕВИЧ, А. И. ЛЕСНИКОВИЧ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ФОСФАТОВ ТУЛИЯ В СИСТЕМЕ Тт2O3-P2O5-H2O

В настоящей работе продолжены систематические исследований взаимодействия в системах М₂O₃-P₂O₅-H₂O (М – трехвалентный металл) с применением метода тонкого слоя (МТС) [1] в интервале температур, охватывающем поля кристаллизации фосфатов различной степени гидратированности и конденсации аниона: от кристаллогидратов кислых монофосфатов до полифосфатов и ультрафосфатов. К настоящему времени с применением МТС детально исследована кристаллизация фосфатов в системах для $M^{III} = Mn$, Fe, Ga, In, Cr, V, Yb, Lu, Pr, Nd [1–10], для которых построены поля кристаллизации стабильных фаз и установлена последовательность кристаллизации фосфатов соответствующих металлов с повышением температуры и/или уменьшением влагосодержания исходных смесей. Предварительные результаты получены для остальных редкоземельных металлов [11, 12], а также для Al и Tl [13, 14]. Следует отметить, что МТС был разработан для изучения фазовых равновесий в вязких, трудно кристаллизующихся системах, содержащих летучий компонент (в нашем случае – H₂O). Как показали выполненные ранее предварительные исследования [11], именно к такому типу относится и система $Tm_2O_3-P_2O_5-H_2O_5$.

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

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

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

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

Для идентификации новых соединений использовали РФА (порошковые рентгенограммы записывали в интервале углов 5°≤ 29 ≤ 50° со скоростью 1 град/мин с использованием кремниевого стандарта, для индексирования порошкограмм использовали программу TREOR90 [22]), количественную и качественную бумажную хроматографию, синхронный термический анализ (NETZSCH STA449 Jupiter, Германия) и химический анализ согласно [10]. Содержание фосфора определяли колориметрически в виде желтого ванадомолибдофосфатного комплекса, тулия – комплексонометрически обратным титрованием избытка ЭДТА сульфатом цинка по методике, аналогичной определению алюминия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

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

TmH₃(**PO**₄)₂·2**H**₂**O**. Дигидрат кислого монофосфата тулия кристаллизуется при 20 °C из разбавленных растворов и/или при относительной влажности порядка 100 % в виде тонких скошенных призм. Сравнение его дифрактометрических характеристик с аналогичными данными ранее синтезированных YbH₃(PO₄)₂·2H₂O и LuH₃(PO₄)₂·2H₂O [7, 10] указывает на сходство кристаллического строения соединений. В условиях эксперимента TmH₃(PO₄)₂·2H₂O является метастабильной фазой и по мере приближения системы к равновесному состоянию постепенно растворяется, а в реакционной смеси появляются кристаллы нового вещества.

Таблица 1

t, °C	Стабильная фаза	Метастабильная фаза				
300		-				
275		_				
250	Tm(PO ₃) ₃ –II					
225		$Tm(PO_3)_3-C$				
200						
175	TmHP.O	-				
150	1111FF ₂ O ₇	-				
125	$Tm_{3}H_{5}(PO_{4})_{2}(P_{2}O_{7})_{2}$	_				
100		_				
75	$TmH_3(PO_4)_2$	_				
50		_				
20	$TmH_3(PO_4)_2 \cdot 0, 5H_2O$	$TmH_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$				

Фосфаты тулия, кристаллизующиеся в системе Tm₂O₃–P₂O₅–H₂O

Таблица 2

Индексированные дифрактометрические данные TmH₃(PO₄)₂·0,5H₂O

h k l	29 _{выч}	29 _{эксп}	$d_{ m эксп}$, Å	<i>I</i> , %	h k l	29 _{выч}	29 _{эксп}	$d_{ m эксп}$, Å	<i>I</i> , %
200	9,91	9,91	8,92	100	601	36,36	36,36	2,469	1
110	13,77	13,77	6,43	<1	112	36,51	36,52	2,459	1
001	16,30	16,30	5,43	<1	710	37,61	37,60	2,390	5
-201	17,89	17,89	4,95	2	-711	39,14	39,13	2,300	1
400	19,89	19,89	4,46	35	800	40,41	40,42	2,230	3
111	21,93	21,93	4,05	1	312	40,51	40,51	2,25	3
-401	23,99	23,99	3,707	20	402	41,19	41,19	2,190	2
020	25,84	25,85	3,445	1	-801	41,57	41,57	2,171	5
311	27,00	26,99	3,300	10	122	_	43,23	_	-
401	27,55	27,55	3,235	3	711	43,24	43,25	2,091	3
510	28,14	28,15	3,169	2	621	45,16	45,15	2,006	<1
600	30,04	30,03	2,972	5	801	46,04	46,05	1,970	2
-601	32,24	32,24	2,774	8	-5 2 2	47,18	47,18	1,925	2
610	32,77	32,78	2,731	1	910	47,71	47,71	1,905	9
511	34,45	34,45	2,601	5	602	48,37	48,37	1,880	2
700	_	35,19	_	_	-911	48,46	48,46	1,877	2
-1 1 2	35,20	35,20	2,548	1	-802	49,12	49,12	1,853	3
-421	35,56	35,55	2,523	1	901	51,15	51,15	1,784	4

TmH₃(**PO**₄)₂•0,5**H**₂**O**. Стабильной фазой при 20 °С является полугидрат кислого монофосфата тулия, кристаллы которого имеют форму удлиненных скошенных призм. Индексированные дифрактометрическме данные

соединения приведены в табл. 2. TmH₃(PO₄)₂·0,5H₂O кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки: a = 18,011(1), b = 6,888(2), c = 5,485(1) Å; $\beta = 97,93(1)^{\circ}$ (критерии достоверности результатов индексирования: M₂₀ = 37, F₂₀ = 61, M₃₀ = 28, F₃₀ = 50, M₃₄ = 27, F₃₄ = 50). Как и в случае дигидратов, дифракционные характеристики TmH₃(PO₄)₂·0,5H₂O и изотипных солей иттербия [7] и лютеция [10] также очень близки, что предполагает их изоструктурность.

Таблица З

h k l	29 _{выч}	29 _{эксп}	$d_{ m эксп}$, Å	<i>I</i> , %	h k l	29 _{выч}	29 _{эксп}	$d_{ m эксп}$, Å	<i>I</i> , %
001	9,90	9,91	8,92	100	-213	33,86	33,87	2,645	3
011	16,24	16,26	5,45	4	122	_	34,96	_	_
-201	17,41	17,37	5,09	3	-2 2 2	34,98	34,97	2,563	3
002	19,88	19,89	4,46	40	-4 1 1	35,24	35,23	2,545	1
-1 0 2	_	19,90	_	_	410	35,78	35,77	2,508	1
201	20,92	20,93	4,24	<1	-313	_	37,39	_	_
210	_	20,93	_	_	203	37,41	37,41	2,402	3
-2 1 1	21,68	21,68	4,10	<1	411	39,10	39,10	2,302	1
102	23,08	23,08	3,850	50	213	39,72	39,71	2,267	6
-202	_	23,10	_	_	130	40,19	40,19	2,242	2
012	_	23,76	_	_	004	40,40	40,41	2,231	8
-1 1 2	23,77	23,76	3,740	1	-223	40,96	40,97	2,202	4
211	24,64	24,64	3,610	15	-501	_	40,98	_	_
020	25,91	25,90	3,436	2	014	42,58	42,58	2,122	15
021	27,80	27,79	3,207	3	-214	_	42,60	_	_
202	_	28,47	_	_	402	-	42,60	-	_
-302	28,49	28,49	3,130	5	420	_	42,60	—	_
003	30,02	30,03	2,974	3	032	—	44,40	_	_
-203	31,19	31,19	2,865	10	-1 3 2	44,41	44,41	2,038	<1
212	_	31,35	_	_	412	44,68	44,69	2,027	1
-2 2 1	-	31,35	—	_	231	44,91	44,92	2,017	1
-3 1 2	31,37	31,37	2,849	35	132	46,05	46,05	1,969	1
-1 1 3	32,25	32,25	2,774	1	223	_	46,06	_	—
103	32,82	32,83	2,727	5	-232	_	46,06	_	—
400	33,22	33,23	2,695	1	204	47,17	47,17	1,925	6

Индексированные дифрактометрические данные TmH₃(PO₄)₂

TmH₃(**PO**₄)₂. При повышении температуры до 50 °C вышеописанный полугидрат растворяется, а в смеси появляются иглоподобные кристаллы фосфата состава TmH₃(PO₄)₂. Как показал анализ его дифрактометрических данных (табл. 3), вещество изоструктурно с аналогичными солями Yb и Lu [7, 10] и кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки: a = 11,011(3), b = 6,876(2), c = 9,117(2) Å; $\beta = 101,90(2)^{\circ}$ (критерии достоверности результатов индексирования: M₂₀ =

28, $F_{20} = 43$, $M_{30} = 22$, $F_{30} = 38$, $M_{34} = 22$, $F_{34} = 39$). TmH₃(PO₄)₂ является стабильной фазой вплоть до 100 °C.

Tm₃**H**₅(**PO**₄)₂(**P**₂**O**₇)₂. Смешанный по аниону кислый монофосфатдифосфат тулия кристаллизуется при 125 °C в форме объемных скошенных призм. Ранее выполненный предварительный анализ его дифрактограммы [23] позволил определить параметры тригональной элементарной ячейки Tm₃H₅(PO₄)₂(P₂O₇)₂: a = 6,9092(2), c = 17,593(1) Å; Z = 2. Вещество изоструктурно с аналогичными фосфатами иттербия [7] и лютеция [10] и также является стабильной фазой при 125 °C.

Tm₂**O**₃·2**P**₂**O**₅·*n***H**₂**O** (*n* < 1). При повышении температуры до 150 °C Tm₃H₅(PO₄)₂(P₂O₇)₂ медленно растворяется и в смесях появляются кристаллы в виде тонких прямоугольных призм, принадлежащих кислому конденсированному фосфату состава Tm₂O₃·2P₂O₅·*n*H₂O (*n* < 1). В табл. 4 приведены индексированные дифрактометрические данные этого соединения, на основании которых вычислены параметры его орторомбической ячейки: *a* = 12.007(2), *b* = 6.898(2), *c* = 6.876(1) Å (критерии достоверности результатов индексирования: M₂₀ = 34, F₂₀ = 44, M₂₉ = 30, F₂₉ = 49). К сожалению, на данном этапе из-за высокой химической стабильности соединения нам не удалось однозначно установить его анионный состав, что будет сделано в дальнейшем. Отметим лишь, что, судя по предварительным данным бумажной хроматографии, синтезированный Tm₂O₃·2P₂O₅·*n*H₂O (*n* < 1), вероятно, является смешанным по аниону кислым дифосфатом-тетрафосфатом тулия.

Следует отметить, что полученные нами кристаллографические характеристики $TmH_3(PO_4)_2 \cdot 0.5H_2O$, $TmH_3(PO_4)_2$, $Tm_3H_5(PO_4)_2(P_2O_7)_2$ и $Tm_2O_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot nH_2O$ (n < 1) являются предварительными. Окончательные данные будут получены в ходе выполнения полного рентгеноструктурного анализа этих соединений.

Тт(**PO**₃)₃–*C*. В условиях эксперимента $\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n < 1) является стабильной фазой и при 175 °C. Однако при повышении температуры до 200 °C в системе отмечается ряд превращений. По мере растворения кристаллов вышеописанного соединения в смеси появляются новые кристаллы, имеющие форму скошенных призм и принадлежащие известному соединению – полифосфату $\text{Tm}(\text{PO}_3)_3$ (форма *C*) [19]. Вещество принадлежит к обширному семейству полифосфатов трехвалентных металлов M(PO₃)₃–*C* (M = Al, Sc, Ti, V, Cr, Fe, Ga, Y, Mo, Rh, In, Nd–Lu, Tl) [17]. Оно является метастабильной фазой в широком интервале температур (табл. 1) и при длительном выдерживании смесей выше 200 °C постепенно растворяется в маточном расплаве. В смеси при этом образуются кристаллы в форме удлиненных скошенных призм, принадлежащих

новому соединению – среднему полифосфату тулия состава Tm(PO₃)₃ (форма II).

h k l	29 _{выш}	29 _{эксн}	$d_{ m accu}, Å$	<i>I</i> , %	h k l	29 _{выш}	29 _{эксп}	$d_{2\kappa c \pi}$, Å	<i>I</i> , %
001	12,87	12,86	6,88	25	113	42,19	42,19	2,140	10
200	14,74	14,74	6,00	100	213	44,24	44,25	2,046	2
201	19,62	19,61	4,52	75	600	45,28	45,28	2,001	30
002	25,90	25,89	3,440	30	520	_	46,02	_	_
120	26,86	26,87	3,317	35	502	46,06	46,07	1,969	4
311	28,85	28,85	3,092	10	610	-	47,26	-	_
012	28,98	28,99	3,079	10	601	47,28	47,27	1,921	4
112	29,94	29,95	2,982	30	032	-	47,53	-	_
410	32,51	32,50	2,752	90	313	47,54	47,54	1,911	7
401	-	32,52	_	_	521	47,98	47,98	1,895	7
320	34,30	34,29	2,612	2	611	49,18	49,19	1,851	2
411	35,08	35,09	2,556	4	403	-	50,03	-	_
321	36,78	36,77	2,442	10	232	50,05	50,04	1,821	15
122	37,67	37,66	2,386	7	431	51,77	51,77	1,764	7
030	39,15	39,14	2,299	5	413	51,86	51,87	1,762	8
402	39,84	39,83	2,261	3	602	52,91	52,90	1,729	10
421	41,98	41,97	2,150	8	332	53,05	53,05	1,725	10
203	_	42,17	_	_	040	_	53,06	_	_

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

Таблица 4

Т $m(PO_3)_3$ –II. Полифосфат T $m(PO_3)_3$ –II является стабильной фазой в интервале температур 200–300 °С. Его индексированные дифрактометрические данные приведены в табл. 5. Полифосфат изоструктурен с известными соединениями семейства Ln(PO_3)_3–II (Ln = Lu, Er, Y) [10, 24, 25]. Показано, что вещество кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/m$, параметры элементарной ячейки: a = 10,886(1), b = 9,647(1), c = 6,948(1) Å; $\beta = 91,69(1)^\circ$; Z = 4 (критерии достоверности результатов индексирования: $M_{20} = 38$, $F_{20} = 86$, $M_{30} = 32$, $F_{30} = 83$, $M_{53} = 19$, $F_{53} = 67$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом тонкого слоя изучены фазовые равновесия в открытой системе $Tm_2O_3-P_2O_5-H_2O$ в интервале температур 20–300 °C и соотношении реагентов P_2O_5 : $Tm_2O_3 = 5$: 1. Определены условия получения семи фосфатов тулия, шесть из которых получены впервые. Показано, что при уменьшении влагосодержания смесей и/или повышении температуры в интервале 20–300 °C в системе $Tm_2O_3-P_2O_5-H_2O$ последовательно кристаллизуются $TmH_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (метастаб.), $TmH_3(PO_4)_2 \cdot 0.5H_2O$, $TmH_3(PO_4)_2$, $Tm_3H_5(PO_4)_2(P_2O_7)_2$, $Tm_2O_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot nH_2O$ (n < 1), $Tm(PO_3)_3-C$ (метастаб.), и Tm(PO₃)₃-II. Определены основные кристаллографические характеристики полученных соединений.

Таблица 5

h k l	29 _{выч}	29 эксп	$d_{ m эксп}$, Å	<i>I</i> , %	hkl	29 _{выч}	29 _{эксп}	$d_{3\kappacn}$, Å	<i>I</i> , %
001	12,74	12,74	6,95	3	-2222	35,49	35,49	2,527	9
-101	14,92	14,92	5,93	2	401	35,77	35,78	2,508	1
101	15,33	15,32	5,78	10	222	36,23	36,22	2,477	10
011	15,71	15,71	5,64	55	-411	_	36,30	—	
200	16,28	16,28	5,44	5	302	36,32	36,31	2,472	10
020	18,38	18,38	4,82	15	411	37,02	37,01	2,426	6
210	18,71	18,71	4,74	25	040	37,26	37,25	2,411	10
-201	20,43	20,42	4,34	6	420	37,94	37,94	2,370	2
-211	—	22,42	—	—	-1 3 2	—	38,86	—	-
021	22,43	22,42	3,961	30	003	38,87	38,87	2,315	3
211	22,96	22,97	3,870	20	132	39,19	39,20	2,297	1
-1 2 1	23,76	23,75	3,742	5	041	39,52	39,52	2,278	15
121	24,02	24,01	3,702	3	-103	_	39,53	_	I
220	24,66	24,65	3,607	100	-3 2 2	—	40,01	_	
002	25,64	25,63	3,472	65	013	_	40,02	-	-
310	26,22	26,23	3,396	1	103	40,03	40,02	2,251	9
-1 0 2	26,70	26,69	3,336	4	141	-	40,50	-	_
102	27,16	27,16	3,281	8	421	40,52	40,51	2,225	4
-301	27,39	27,38	3,254	1	240	40,91	40,90	2,204	10
-1 1 2	28,29	28,28	3,152	20	322	40,98	41,00	2,201	10
112	28,73	28,72	3,105	20	-4 0 2	41,54	41,53	2,172	1
311	29,57	29,58	3,019	1	232	42,00	42,01	2,150	1
-202	30,10	30,09	2,967	2	510	42,54	42,55	2,123	1
031	30,60	30,61	2,919	1	-213	43,00	43,01	2,102	2
-212	31,51	31,52	2,837	1	430	43,54	43,54	2,077	8
022	31,72	31,72	2,819	1	-1 2 3	43,92	43,92	2,060	8
230	_	32,31	_	_	213	_	43,93	_	_
212	32,33	32,32	2,767	10	501	_	43,93	_	
400	32,91	32,90	2,719	6	123	44,37	44,37	2,040	5
321	33,76	33,76	2,653	5	511	44,98	44,97	2,014	
410	34,22	34,22	2,618	7	-4 3 1	45,24	45,25	2,003	10
-2 3 1	34,67	34,67	2,585	5	-303	_	45,84	_	_
-401	_	35,04	_	_	431	45,85	45,85	1,978	10
231	35,05	35,05	2,558	15	332	46,29	46,28	1,960	5

Индексированные дифрактометрические данные Tm(PO₃)₃-II

ЛИТЕРАТУРА

1. Селевич А. Ф., Лесникович А. И. // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39, № 8. С. 1386–1390.

2. Селевич А. Ф., Лесникович А. И. // Журн. неорган. химии. 1995. Т. 40, № 5. С. 849–852.

3. Селевич А. Ф., Лесникович А. И. // Журн. неорган. химии. 1995. Т. 40, № 11. С. 1907–1913.

4. Селевич А. Ф., Ляхов А. С., Лесникович А. И. // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45, № 2. С. 305–313.

5. Selevich A. F., Ivashkevich L. S., Lyakhov A. S., Lesnikovich A. I. // Phosphorus Res. Bull. 2001. Vol. 12. P. 91–98.

6. Selevich A. F., Lyakhov A. S., Lesnikovich A. I. // Phosphorus Res. Bull. 2002. Vol. 13. P. 231–234.

7. Selevich A., Khurs K., Lyakhov A., Lesnikovich A. // Phosphorus Res. Bull. 2005. Vol. 19. P. 234–239.

8. Селевич А. Ф., Лесникович А. И. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2007. С. 98–102.

9. Селевич А. Ф., Лесникович А. И. // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: сб. науч. тр.: материалы XX междунар. науч.-техн. конф. (г. Минск, 2–4 октября 2007 г.). Минск: Беларус. наука, 2008. С. 148–154.

10. Селевич А. Ф., Ивашкевич Д. О., Лесникович А. И. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. Минск, 2009. С. 72–79.

11. Selevich A. F., Lyakhov A. S., Lesnikovich A. I. // Phosphorus Res. Bull. 1999. Vol. 10. P. 171–176.

12. Селевич А. Ф., Ляхов А. С., Лесникович А. И. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 2. Минск, 2005. С. 51–56.

13. Selevich A. F., Lesnikovich A. I. // Phosphorus Res. Bull. 1996. Vol. 6. P. 277–280.

14. *Selevich A. F., Lyakhov A. S. //* The 6th International Symposium on Inorganic Phosphate Materials: Book of abstracts. La Rochelle, France, 2008. P. O–7.

15. Литвин Б. Н., Маслобоев В. А. Редкоземельные фосфаты. Л., 1989. 208 с.

16. Averbuch–Pouchot M.–T., Durif A. Topics in phosphate chemistry. Singapore, 1996. 404 p.

17. Durif A. Crystal chemistry of condensed phosphates. New York, 1995. 408 p.

18. *Bagieu–Beucher M., Tranqui D.* // Bull. Soc. franc. minér. cristallogr. 1970. T. 93. № 5–6. P. 505–508.

19. *Мельников П. П., Комиссарова Л. Н., Бутузова Т. А.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1981. Т. 17, № 11. С. 2110–2112.

20. Кузнецов В. Г., Петушкова С. М., Тананаев И. В. // Журн. неорган. химии. 1969. Т. 14. № 10, С. 2753–2757.

21. Krstanovic J. R. // Acta Crystallogr. 1958. Vol. 11. P. 896-897.

22. Werner P. E., Eriksson L., Westdahl M. // J. Appl. Crystallogr. 1985. Vol. 18. P. 367–379.

23. Selevich A. F., Ivashkevich L. S., Khurs K. I., Lesnikovich A. I. // Phosphorus Res. Bull. 2003. Vol. 16. P. 27–32.

24. Дорохова Г. И., Карпов О. Г. // Кристаллография. 1984. Т. 29, № 4. С. 677–680. 25. Graia M., Driss A., Jouini T. // Solid State Sci. 2003. Vol. 5. P. 393–402.