

А.С. Ляхов, Л.С. Ивашкевич

ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ФОСФАТОВ МЕТАЛЛОВ

Фосфаты металлов относятся к одному из самых многочисленных классов неорганических веществ. Наряду с силикатами, они характеризуются сложностью кристаллической структуры и исключительным богатством “архитектурных мотивов”, в связи с чем изучение их структуры послужило базой для развития всей структурной кристаллохимии.

В развитии кристаллохимии фосфатов можно выделить два этапа: на первом из них, завершившемся в 1970-х годах, сформированы общие представления о закономерностях кристаллической структуры фосфатов; второй этап (современный) характеризуется повышенным вниманием к разработке теоретических вопросов строения фосфатов и завершению их общей кристаллохимической концепции, а также к прогнозированию физико-химических свойств соединений этого обширного класса, оказавшихся весьма ценными в прикладном аспекте. При этом следует отметить, что если на первом этапе развития кристаллохимии фосфатов предметом исследований и обсуждений был, главным образом, структурный мотив соединений, то в настоящее время все большее значение приобретает выявление деталей их строения. Экспериментальной базой для решения этих задач служат результаты рентгеноструктурных исследований.

В НИИ физико-химических проблем БГУ на протяжении последних лет изучены кристаллические структуры таких групп фосфатов, как $M^{III}H_2P_3O_{10}$, $M^I M^{II}_2 P_3 O_{10} \cdot nH_2O$, $(NH_4)_3 M^{II} P_3 O_{10} \cdot nH_2O$, $M^{II} (H_2PO_4)_2 \cdot nH_2O$, $M^{III} (H_2PO_4)_3 \cdot nH_2O$, $M^{III} (PO_3)_3$, $M^I TiOPO_4$ (M^I , M^{II} , M^{III} — одно-, двух- и трехвалентные металлы) и др., что позволило расширить массив структурной информации по фосфатам металлов. В настоящей работе представлены результаты рентгеноструктурных исследований некоторых из них и продемонстрирована возможность объяснения и предсказания их физико-химических свойств на основе структурных данных. Методические особенности, касающиеся синтеза монокристаллов и проведения рентгенострук-

турного эксперимента, в данной статье опущены, так как их можно найти в приведенной ниже литературе.

КИСЛЫЕ ТРИФОСФАТЫ $M^{III}H_2P_3O_{10}$ ($M^{III} = Al, V, Ga$)

Как показали наши исследования [1–3], кислые трифосфаты $M^{III}H_2P_3O_{10}$ ($M^{III} = Al, V, Ga$) изоструктурны исследованному ранее [4] кислому трифосфату железа $Fe^{III}H_2P_3O_{10}$ (модификация II) — моноклинная сингония, пространственная группа $P2_1/n$. В табл.1 представлены их кристаллографические параметры. Как видно, с ростом ионного радиуса M^{III} параметры элементарной ячейки кристаллической решетки a, b и c закономерно возрастают.

На рис.1 показана кристаллическая структура соединений этого ряда на примере $AlH_2P_3O_{10}$. Как видно, трифосфатные анионы $H_2P_3O_{10}^{3-}$ соединены через атом кислорода катионами M^{III} в жесткий трехмерный каркас. Каждый катион связан с четырьмя трифосфатными анионами, причем с двумя из них — бидентатно. Атомы кислорода образуют вокруг этих катионов деформированные октаэдры. В табл.2 приведены минимальное и максимальное расстояния М-О в октаэдрах, а также указано кратчайшее расстояние М...М между ближайшими октаэдрами.

Связи Р-О в трифосфатных анионах дифференцированы по длине — выделяются мостиковые, немостиковые срединных и немостико-

Таблица 1

Кристаллографические параметры соединений $M^{III}H_2P_3O_{10}$ ($M^{III} = Al, V, Ga, Fe$)

Соединение	Ионный радиус M^{III} , Å	a , Å	b , Å	c , Å	β , град.
$AlH_2P_3O_{10}$	0,57	7,248(4)	8,530(4)	11,654(8)	101,97(5)
$GaH_2P_3O_{10}$	0,62	7,294(3)	8,664(3)	11,662(5)	102,14(3)
$VH_2P_3O_{10}$	0,67	7,378(3)	8,786(3)	11,702(4)	102,82(3)
$FeH_2P_3O_{10}$	0,67	7,381(2)	8,808(2)	11,732(3)	102,81(2)

Таблица 2

Геометрические характеристики октаэдрического окружения катионов M^{III} в $M^{III}H_2P_3O_{10}$

Соединение	$d(M-O)_{min}$, Å	$d(M-O)_{max}$, Å	$d(M...M)$, Å
$AlH_2P_3O_{10}$	1,849(4)	1,941(4)	5,056(2)
$GaH_2P_3O_{10}$	1,893(2)	2,013(2)	5,098(1)
$VH_2P_3O_{10}$	1,956(3)	2,050(3)	5,154(1)

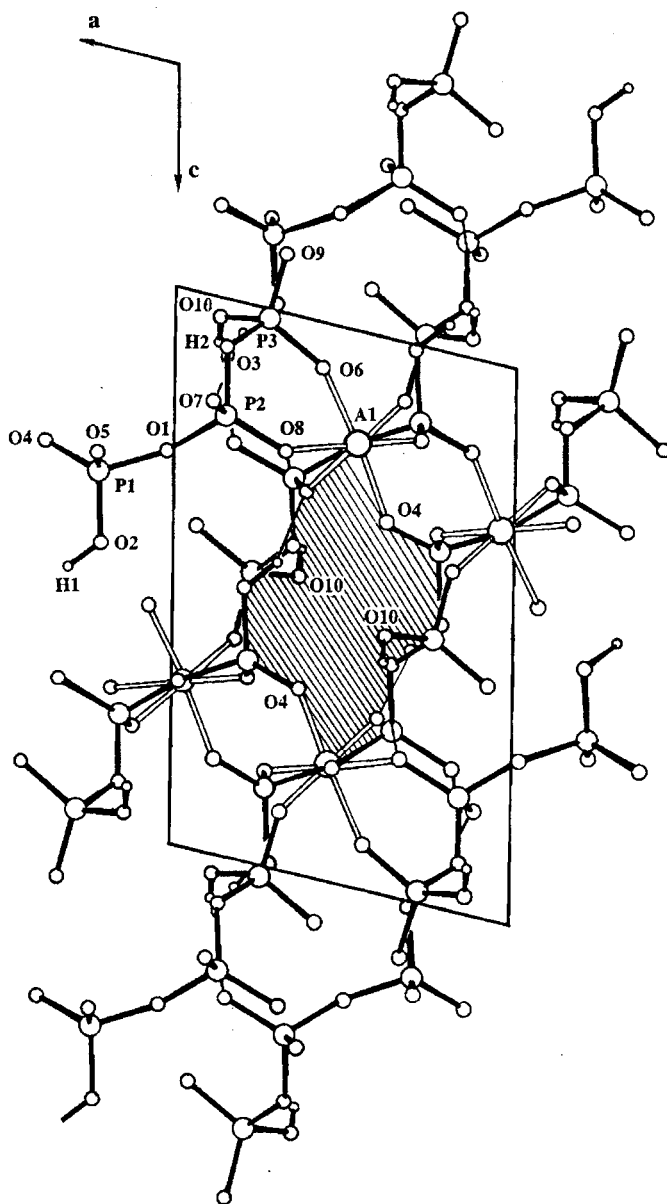


Рис. 1. Проекция кристаллической структуры $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ на плоскость ac (заштрихованная область соответствует сечению канала)

вые концевых тетраэдров. При этом две из шести немостиковых связей концевых тетраэдров P1-O2 и P3-O10 несколько больше, чем остальные четыре. Это обусловлено тем, что атомы кислорода O2 и O10 входят в состав гидроксильных групп и не участвуют в координации катионов алюминия (рис. 1). Между атомами кислорода O2 и O7, а также O8 и O10 соседних трифосфатных анионов существуют водородные связи, характеризующиеся расстояниями $d(O2...O7)$ и $d(O8...O10)$, которые связывают анионы в бесконечные цепи, параллельные направлению [101]. Для $M^{III}H_2P_3O_{10}$ ($M^{III} = Al, V, Ga, Fe$) значения $d(O2...O7)$ и $d(O8...O10)$ лежат в пределах 2,702–2,716 Å и 2,991–2,023 Å, соответственно. Согласно принятой классификации, водородные связи между атомами O2 и O7 можно отнести к связям средней силы, а между атомами O8 и O10 — к достаточно слабым.

Характерной особенностью структуры исследованных трифосфатов $M^{III}H_2P_3O_{10}$ является наличие в них сети каналов, имеющих сложную конфигурацию и направленных вдоль оси b (рис.1). По периметру сечения каналов в плоскости ac можно выделить четыре атома кислорода, определяющие минимальное четырехугольное сечение: два O4 и два O10. Проекция этих атомов на плоскость ac образуют параллелограмм с диагоналями $d(O4...O4)$ и $d(O10...O10)$. Величины $d(O4...O4)$ принимают значения 3,987(5), 3,865(3), 3,812(4) Å и $d(O10...O10)$ — 2,175(5), 2,261(3), 2,314(4) Å для $AlH_2P_3O_{10}$, $GaH_2P_3O_{10}$ и $VH_2P_3O_{10}$, соответственно. В целом структуру соединений $M^{III}H_2P_3O_{10}$ можно характеризовать как каркасную.

Полученные структурные данные могут быть использованы для объяснения некоторых химических свойств $M^{III}H_2P_3O_{10}$. Так, каркасная структура этих соединений не позволяет ожидать легкости протекания ионообменных процессов, в отличие от гидратированных солей $H_2M^{III}P_3O_{10} \cdot 2H_2O$. Последние имеют слоистую структуру и способны легко обменивать свои протоны на катионы одно- и поливалентных металлов (см., например, [5]). Однако наличие сети каналов в каркасной структуре безводных солей $M^{III}H_2P_3O_{10}$ может способствовать протеканию ионообменных реакций в жестких условиях. Действительно, при повышенных температурах в среде расплавов солей реакции ионного обмена для них становятся возможными (см., например, [6]). Так, при обработке солей $M^{III}H_2P_3O_{10}$ расплавами нитратов щелочных металлов происходит ионный обмен, однако состав продуктов реакции зависит от природы щелочного металла. С нитратом цезия образуется двойной трифосфат $M^{III}Cs_2P_3O_{10}$; с нитратами других щелочных металлов (кроме лития) — смесь двойного дифосфата $M^{III}M^I P_2O_7$ и полифосфата $M^I PO_3$. В случае нитрата лития процесс протекает еще более сложно. Данное различие в продуктах реакции может быть объяснено с учетом особенностей струк-

туры $M^{III}H_2P_3O_{10}$. Так, катионы щелочного металла, продифундировав по каналам решетки к месту замещения протонов, должны обеспечить себе координацию атомами кислорода. Чем меньше радиус катиона щелочного металла, тем затруднительнее это осуществить, так как величина деформации структуры при этом наибольшая. Если деформация слишком велика, то структура может разрушиться. Ионы цезия, имеющие наибольший радиус (т.е. наибольшее расстояние $M^I...O$), способны обеспечить свою координацию без существенной перестройки всей структуры. Ионы других щелочных металлов деформируют структуру, что приводит к разрушению трифосфатных цепочек и образованию ди- и метафосфатов.

ДИГИДРАТ ТРИФОСФАТА КАЛЬЦИЯ-АММОНИЯ (NH_4)₃CaP₃O₁₀·2H₂O

Нами установлено [7], что $(NH_4)_3CaP_3O_{10} \cdot 2H_2O$ кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа $P2_1/n$. Параметры элементарной ячейки имеют следующие значения: $a = 6,962(2)$, $b = 18,824(2)$, $c = 10,529(2)$ Å; $\beta = 102,76(2)^\circ$, $Z = 4$.

Как видно из рис.2, трифосфатные анионы $P_3O_{10}^{5-}$ связываются катионами кальция и аммония в бесконечный трехмерный каркас. Ca^{2+} координирует вокруг себя шесть атомов кислорода: пять от трифосфатных анионов и один от молекулы воды. Искаженные октаэдры CaO_6 изолированы друг от друга, т.е. не имеют общих вершин и ребер. Катион кальция связан с тремя трифосфатными цепочками, причем с одной из них — тридентатно. Это вызывает сильный изгиб трифосфатного аниона: угол $P1...P2...P3$ равен $99,01(3)^\circ$. Аналогичное связывание двухвалентного катиона наблюдалось и ранее в группе изоморфных смешанных трифосфатов с общей формулой $M^{II}Na_3P_3O_{10} \cdot 12H_2O$ ($M^{II} = Cd, Mn, Cu$) (см., например, [8]). Это дает основание полагать, что тридентатное связывание является характерным для двухвалентных катионов в смешанных трифосфатах.

Молекулы воды и ионы аммония, выступая донорами протонов, а также атомы кислорода как их акцепторы образуют бесконечную трехмерную сеть водородных связей (рис. 2, 3). Следует отметить, что наряду с атомами кислорода трифосфатных анионов атом кислорода молекулы воды O_w2 также выступает в роли акцептора протона. Концевые атомы кислорода трифосфатных группировок, не входящие в координацию катионов кальция ($O3, O9, O10$), участвуют в образовании трех водородных связей, направленность которых близка к тетраэдрической. Остальные концевые атомы кислорода (кроме $O8$), входящие в координацион-

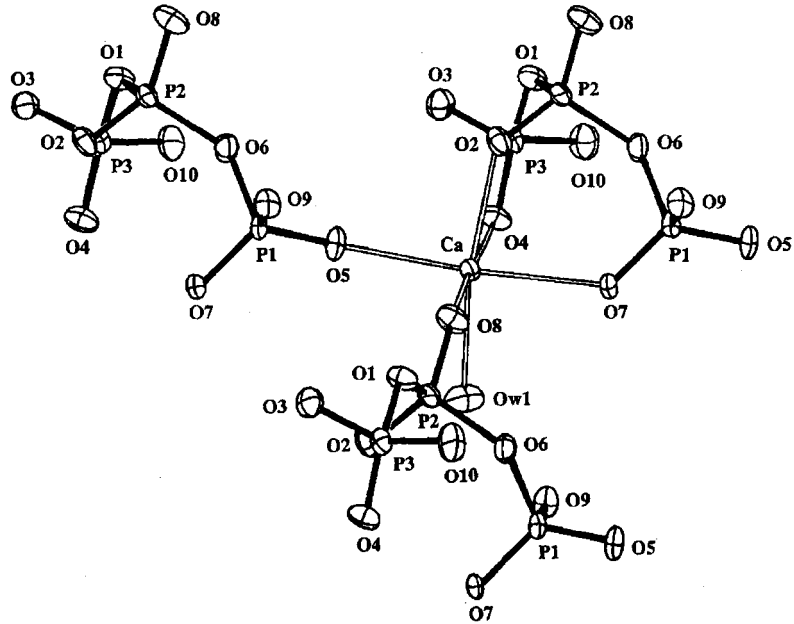


Рис. 2. Координация катиона кальция в структуре $(\text{NH}_4)_3\text{CaP}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

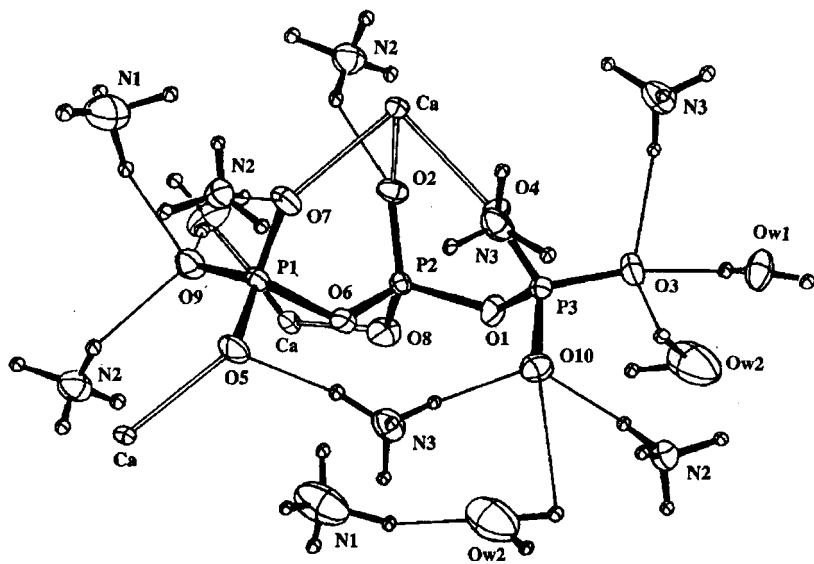
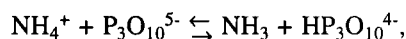


Рис. 3. Фрагмент структуры $(\text{NH}_4)_3\text{CaP}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

ную сферу катиона кальция, образуют по одной водородной связи. Мостиковые атомы кислорода и концевой O8 не участвуют в образовании водородных связей. Ион аммония N3H_4^+ образует две водородные связи с одним трифосфатным анионом, а ионы N1H_4^+ и N2H_4^+ — лишь по одной. Таким образом, N1H_4^+ связан только с одной трифосфатной цепочкой и молекулой воды O_w2 , а N2H_4^+ и N3H_4^+ — с четырьмя и тремя трифосфатными анионами соответственно. Длины водородных связей в структуре находятся в пределах 2,73-2,88 Å, что характеризует их как связи средней силы.

Полученные структурные данные позволяют объяснить ряд физико-химических свойств трифосфата $(\text{NH}_4)_3\text{CaP}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Так, если в кристаллических решетках двойных трифосфатов калия-аммония имеет место протонный обмен [9]:



то в $(\text{NH}_4)_3\text{CaP}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ он не наблюдается. Это может быть обусловлено тем, что катионы Ca^{2+} сильнее поляризуют анион $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ по сравнению с K^+ , уменьшая тем самым эффективный заряд на концевых атомах кислорода трифосфатного аниона, не участвующих в координации катионов Ca^{2+} . Это должно приводить к ослаблению акцепторных свойств этих атомов кислорода по отношению к протонам и, как следствие, к отсутствию коротких водородных связей, посредством которых и может происходить протонный обмен. Правомочность этих соображений подтверждается полученными структурными данными, согласно которым в структуре $(\text{NH}_4)_3\text{CaP}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ отсутствуют сильные (т.е. короткие) водородные связи.

Анализ структуры кристаллов $(\text{NH}_4)_3\text{CaP}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ позволяет объяснить некоторые особенности термического разложения этого вещества на воздухе. Согласно [9], в интервале температур 383–423К происходит удаление летучих продуктов, не сопровождающееся деградацией аниона $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ (эндоэффект при 423 К). Убыль массы воды при этом составляет ~0,5 молей, а NH_3 ~0,3 моля (т.е. при таких условиях нагрева ослабевают водородные связи одной из молекул воды). Структурные данные указывают на то, что это молекула воды $\text{H}_2\text{O}(2)$, т.к. она не участвует в координации катиона Ca^{2+} и удерживается в структуре благодаря водородным связям. Данный вывод подтверждается и тем, что атом кислорода O_w2 наиболее подвижен в структуре (имеет наибольший из всех неводородных атомов тепловой параметр). Удаление аммиака происходит вследствие распада иона аммония N1H_4^+ , т.к. из всех ионов аммония он наименее связан с трифосфатной цепочкой и наиболее подвижен. Таким образом, частичное удаление слабосвязанной воды и аммиака не приводит к деструкции трифос-

фатного аниона. Потеря 1,5 моля воды сопровождается удалением 0,6–0,7 моля аммиака (эндоэффект при 483 К). При этом наблюдается значительная деструкция трифосфатного аниона: в продукте термообработки при данной температуре обнаружены моно-, ди- и тетрафосфаты [9]. При 483 К происходит удаление как оставшейся слабосвязанной воды, так и воды, входящей в координацию катионов кальция. Таким образом, можно считать, что кристаллизационная вода не только заполняет каналные пустоты, но и играет в структуре стабилизирующую роль.

Данные по структуре $(\text{NH}_4)_3\text{CaP}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ позволяют также уточнить интерпретацию колебательного спектра этого соединения. На основании выполненного ранее анализа ИК-спектра [10] было сделано предположение о наличии в данном соединении трех типов ионов аммония, различающихся “степенью связанности”. Это предположение сделано на основании наблюдаемого расщепления полос валентных и деформационных колебаний иона аммония на шесть компонентов — три дублета. Полученные нами структурные данные подтверждают это предположение. Действительно, в структуре существуют три типа ионов аммония с атомами азота N1, N2 и N3, причем каждый из них теряет тетраэдрическую симметрию, что и обуславливает дублетные расщепления. Сопоставляя длины водородных связей для ионов N1H_4^+ , N2H_4^+ и N3H_4^+ , а также их количество (см. табл. 3), можно сделать заключение, что ряд $\text{N2H}_4^+ \rightarrow \text{N3H}_4^+ \rightarrow \text{N1H}_4^+$ соответствует уменьшению степени “связанности” в структуре. Отметим, что использование непосредственных характеристик водородных связей — расстояний $d(\text{N}-\text{H})$ и $d(\text{H}\dots\text{O})$ было бы более целесообразно, однако это затруднительно ввиду большой погрешности локализации протонов с помощью рентгеноструктурного анализа.

В ИК спектрах наблюдается дублетное расщепление полос валентных и деформационных колебаний молекул воды, что в [10] связывается с наличием в структуре молекул в более и менее “связанных” состояниях. Действительно, рентгеноструктурные данные подтверждают это предположение и, более того, позволяют уточнить следующую деталь: “сильносвязанной” является молекула воды $\text{H}_2\text{O}(1)$, входящая в координацию ионов кальция, а “слабосвязанной” — $\text{H}_2\text{O}(2)$, образующая водородную связь с ионом аммония и атомами кислорода трифосфатных анионов.

Таблица 3

Расстояния $d(\text{N}\dots\text{O})$, Å для ионов аммония в структуре $(\text{NH}_4)_3\text{CaP}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

N1...O	2,79	2,81	—	—
N2...O	2,78	2,82	2,83	2,88
N3...O	2,77	2,85	2,85	2,88

Изучение кристаллической структуры фосфатов металлов

Структурные данные позволяют также оценить частоты валентных колебаний молекул воды на основании значений расстояний $d(O...O)$ с использованием полуэмпирической зависимости [11, с. 50]:

$$\nu_0 - \nu = 50\{[(3,35/d(O...O))]^{12} - [3,35/d(O...O)]^6\},$$

где ν_0 , ν — частоты валентных колебаний ν_{OH} при отсутствии водородной связи и при ее наличии соответственно. Для молекулы воды, валентные колебания которой представлены двумя колебаниями — симметричным и асимметричным, по данному уравнению оценивается усредненное значение ν_{OH} . Приняв за ν_0 3700 см^{-1} (усредненное значение ν_{OH} симметричного и асимметричного валентных колебаний свободной молекулы воды) и используя для каждой из двух молекул воды среднее значение $d(O...O)$ ($2,74\text{ \AA}$ для $H_2O(1)$ и $2,83\text{ \AA}$ для $H_2O(2)$), получим следующие оценки: $\nu = 3309\text{ см}^{-1}$ ($\nu^{эксп} = 3242\text{ см}^{-1}$) для $H_2O(1)$;

$$\nu = 3459\text{ см}^{-1} (\nu^{эксп} = 3403\text{ см}^{-1}) \text{ для } H_2O(2).$$

Полученные оценки частот удовлетворительно согласуются с экспериментальными значениями, что подтверждает правильность отнесения полос, сделанного в работе [10].

Выявленные особенности структуры позволяют также внести некоторые изменения в интерпретацию колебательного спектра. Так, авторы работы [10] полагали, что необычно сильное смещение симметричных и асимметричных колебаний срединной PO_2 -группы в низкочастотную область обусловлено взаимодействием ионов аммония с атомами кислорода PO_2 -групп. Однако, как показывает анализ структуры $(NH_4)_3CaP_3O_{10} \cdot 2H_2O$, атомы кислорода PO_2 -групп входят в окружение катионов кальция, а не ионов аммония, и, вероятно, именно влияние сильно поляризующего катиона кальция вызывает указанное смещение полос.

РУБИДИЙТИТАНИЛФОСФАТ α -RbTiOPO₄

Нами установлено [12], что α -RbTiOPO₄ кристаллизуется в ромбической сингонии, пространственная группа $Rc2_1n$, Параметры элементарной ячейки имеют следующие значения: $a = 6,518(1)$, $b = 10,582(2)$, $c = 12,995(2)\text{ \AA}$, $Z = 4$. Данное соединение изоструктурно $KTiOPO_4$.

Структуру α -RbTiOPO₄ можно представить в виде состоящего из вершинносвязанных октаэдров TiO_6 и тетраэдров PO_4 каркаса, в пустотах которого располагаются катионы рубидия (рис. 4). Октаэдры TiO_6 , имеющие общие вершины, образуют зигзагообразные цепи, идущие вдоль диагоналей грани ab элементарной ячейки. Атомы кислорода $O1(Ti)$ и $O2(Ti)$ являются вершинами, которыми соединяются октаэдры, причем

именно с этими атомами наблюдаются anomalно короткие расстояния Ti-O. Длины связей Ti-O лежат в пределах 2,145(6)-1,734(6) Å для Ti1O₆ и 2,086(6)-1,749(5) Å для Ti2O₆. Атом рубидия Rb1 координирован восьмью, а Rb2 — девятью атомами кислорода, остальные расстояния Rb-O больше 3,40 Å. Средние расстояния Rb-O равны 2,951 и 2,999 Å для Rb1 и Rb2 соответственно, что мало отличается от аналогичных данных для других соединений рубидия.

Представляет интерес сопоставление структур α-RbTiOPO₄ и KTiOPO₄, так как оба соединения являются генераторами второй гармоники (ГВГ) и величина эффекта, связанного с этим свойством, зависит от структурно-химических особенностей кристаллов — от степени искажения октаэдров TiO₆ и степени ионности связи M^I-O. Длины связей и валентные углы в PO₄³⁻-анионах существенно не изменяются при переходе от KTiOPO₄ к α-RbTiOPO₄. Так, среднее значение длины связи P-O в KTiOPO₄ составляет 1,542 Å [13], а в α-RbTiOPO₄ — 1,540 Å для P1O₄ и 1,544 Å для P2O₄ тетраэдров соответственно. Следуя критерию, предложенному в [14] для оценки степени искажения октаэдров TiO₆, можно

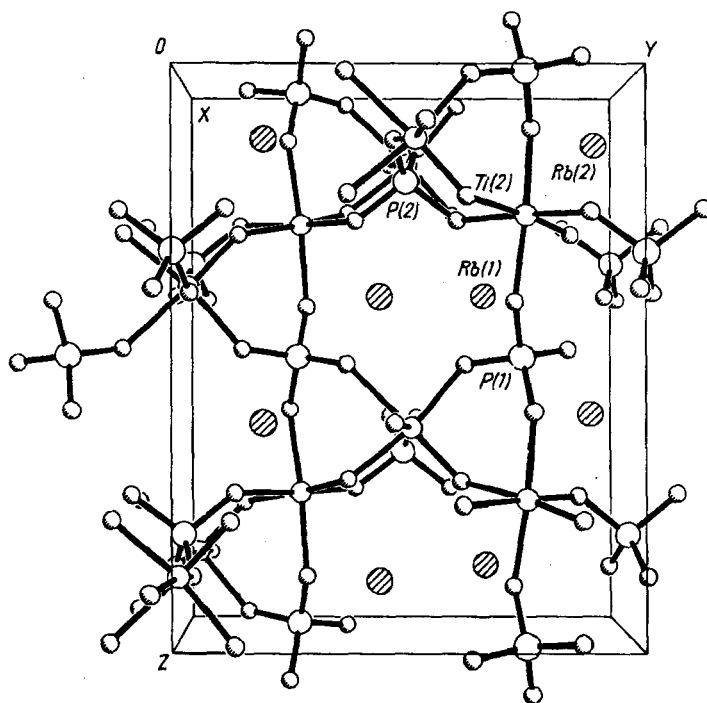


Рис. 4. Кристаллическая структура α-RbTiOPO₄.

сделать вывод, что степень искажения октаэдров в α -RbTiOPO₄ несколько меньше, чем в KTiOPO₄. С этой точки зрения ГВГ свойства α -RbTiOPO₄ должны быть выражены слабее, чем у KTiOPO₄. Однако рубидий является более электроположительным элементом, чем калий, и, следовательно, увеличение ионности связей M^I-O должно сопровождаться усилением ГВГ свойств. Поэтому сопоставление структурных особенностей α -RbTiOPO₄ и KTiOPO₄ позволяет ожидать близких ГВГ свойств, что в целом согласуется с экспериментальными данными [14, 15]. Это, в свою очередь, является подтверждением адекватности теоретической модели [14] взаимосвязи структурных характеристик и ГВГ свойств в семействе калийтитанилфосфата.

Заключение

В настоящей работе на примере фосфатов металлов M^{III}H₂P₃O₁₀ (M^{III}=Al, Ga, V, Fe), (NH₄)₃CaP₃O₁₀·2H₂O и α -RbTiOPO₄ авторы стремились продемонстрировать ценность и целесообразность использования рентгеноструктурных данных для объяснения и предсказания физико-химических свойств соединений. При этом если вывод о возможности протекания ионообменных реакций для M^{III}H₂P₃O₁₀ и объяснение особенностей термического разложения, а также колебательного спектра (NH₄)₃CaP₃O₁₀·2H₂O достаточно очевидны для химика, то прогнозирование свойств α -RbTiOPO₄ как генератора второй гармоники требует введения некоторых модельных представлений и не столь очевидно. Эффективность использования структурных данных для указанных целей определяется уровнем понимания (а также развития формализма) взаимосвязи *структура – свойство*. По мере его роста прогнозирование свойств веществ на основе их структурных характеристик будет использоваться все более широко.

Литература

1. Люцко В.А., Ляхов А.С., Тучковский Г.К., Палкина К.К. // Ж.неорган.химии. 1991. Т. 36, № 5. С. 1165.
2. Ляхов А.С., Люцко В.А., Тучковский Г.К., Палкина К.К. //Ж.неорган.химии. 1991. Т. 36, № 6. С. 1415.
3. Ляхов А.С., Палкина К.К., Люцко В.А., Максимова С.И., Чибискова Н.Т. // Известия АН СССР. Неорган. материалы. 1990. Т. 26, № 5. С. 1064.
4. Averbuch M.T., Guitel J.C. //Acta crystallogr. 1977. Vol. B33, N 5. P. 1613.
5. Люцко В.А., Романий Т.В. // Изв. АН БССР. Сер.хим.н. 1987. № 1. С 3.

6. Люцко В.А., Пап О.Г. //Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1986. Т. 22, № 8. С. 1373.
7. Ляхов А.С., Люцко В.А., Галкова Т.Н., Палкина К.К. // Ж.неорган.химии. 1993. Т. 38, № 8. С. 1264.
8. Lightfoot P., Cheetham A.K. //Acta crystallogr. 1987. Vol. C43, N 1. P. 4.
9. Ольшевская О.П., Галкова Т.Н., Продан Е.А. // Ж.неорган.химии. 1982. Т. 27, № 7. С. 1677.
10. Ивашкевич Л.С., Люцко В.А., Галкова Т.Н., Шваркова Г.Г.// Ж.неорган.химии. 1990. Т. 35, N 7. С. 1799.
11. Макатун В.Н. Химия неорганических гидратов. Мн., 1985. 245 с.
12. Ляхов А.С., Селевич А.Ф., Веренич А.И. //Ж.неорган.химии. 1993. Т. 38, N 7. С. 1121.
13. Thomas P.A., Glazer A.M., Watts B.E. //Acta crystallogr. 1990. Vol. B46, N 3. P. 333.
14. Phillips M.L.F., Harrison W.T.H., Gier T.E. //Inorg.Chem. 1990. Vol. 29, N 11. P. 2158.
15. Яновский П.К., Воронкова В.И., Леонов А.П. // Физтврд.тела. 1985. Т.27, N 8. С. 2516.