

ТЕОРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

УДК 548.735

СКЕЛЕТНЫЕ ПОДРЕШЕТКИ ТЯЖЕЛЫХ КОМПОНЕНТОВ – ОСНОВА СТАБИЛЬНОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

© 2019 г. С. В. Борисов^{1,*}, С. А. Магарилл¹, Н. В. Первухина^{1,2}

¹ Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

² Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия

*E-mail: borisov@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 30.11.2017 г.

После доработки 17.01.2018 г.

Принята к публикации 26.04.2018 г.

В подтверждение тезиса, что стабильность популярных в природе структурных типов приоритетно определяется конфигурацией наиболее тяжелых компонентов, проведен кристаллографический анализ структур низкотемпературных и высокотемпературных фаз соединений BaSi_2O_5 и $\text{Na}_3\text{SO}_4\text{F}$. Показаны геометрия катионных (скелетных) подрешеток, их ведущая роль в формировании структур и их относительная стабильность при температурных фазовых переходах.

DOI: 10.1134/S002347611901003X

ВВЕДЕНИЕ

Способность твердотельных материалов сохранять свои характеристики при механических, химических и температурных воздействиях во многом зависит от особенностей их кристаллической структуры. Чем больше энергии будет выделено при кристаллизации вещества, тем больше потребуется и на нарушение его структуры. Потеря энергии при кристаллизации может быть представлена как утрата частицами, составляющими данное вещество – атомами или их химически прочными группировками, – индивидуальных степеней свободы [1, 2]. Если в аморфном (жидком) состоянии каждая частица имеет в первом приближении три степени свободы, то в кристалле возникает малый по объему единый трафарет – элементарная ячейка. В пределах этой ячейки у частиц остается возможность сохранить индивидуальную свободу, хотя и здесь она обычно ограничена псевдопериодичностью и локальной симметрией [2].

Метод кристаллографического анализа, развитый на базе механико-волновой концепции кристаллического состояния, предоставляет возможность объективно оценить особенности строения, их роль в стабилизации структур [1, 3]. Для широкого набора неорганических соединений было установлено, что процесс кристаллизации осуществляется путем независимого упорядочения позиций разных сочетаний атомов соединения (например, отдельно катионов и анионов) с образованием индивидуальных псевдотрансляционных подрешеток, на базе которых формиру-

ется общая трансляционная решетка. Подрешетки тяжелых атомов (или центров химически прочных атомных группировок типа SiO_4) определяют основной облик – скелет – структуры. На структурах с крупными строительными “блоками” (полианионами Кеггина, Линдквиста и подобными им) рассмотрен последовательный механизм кристаллизации, когда в аморфной среде за счет прочных химических связей и локальных симметричных упорядочений образуется стабильная атомная группировка (модуль, темплат), распространяющая свою геометрию и, по возможности, симметрию на дальнейшую стадию, названную когерентной сборкой [4, 5]. Еще раз отметим, что все особенности кристаллизации – стремление к минимальной элементарной ячейке, максимальной симметрии, минимальному количеству строительных блоков – это тенденция к сокращению степеней свободы, за которые формально можно принять не фиксированные элементами симметрии координаты базисных атомов данной структуры [2]. В рамках этой парадигмы обсуждались результаты исследований популярных в природе, а значит и весьма стабильных, структурных типов: алмаза–сфалерита, шпинели, граната, турмалина и апатита [2, 6]. Все они демонстрируют специфические геометрические шаблоны. В них реально укладываются соединения, химические составы которых могут существенно отклоняться от идеальной стехиометрии данного структурного типа. Как результат – заполнение отдельных позиций атомами двух, трех и более сортов.

Таблица 1. Наиболее плотноупакованные атомами семейства кристаллографических плоскостей в β -BaSiO₅: для всех атомов максимальные F_{Σ} , для катионов Ba и Si (F_{Ba+Si}), для катионов Ba (F_{Ba}), для атомов Ba и O, для атомов O— F_O

(hkl)	d_{hkl}	F_{Σ}	F_{Ba+Si}	F_{Ba}	F_{Ba+O}	F_O
(002)	6.76		115	181	136	46
(110)	3.97	225	217	196	203	
(102)	3.82					53
(020)	3.85		126	197	134	
(112)	3.42	126	149	162	139	
(022)	3.34	224	208	164	180	
(014)	3.09	218	194	166	191	
(104)	2.73	173	218	159	116	
(032)	2.40	140				61
(200)	2.32	212	167	164	209	45
(006)	2.25					53
(130)	2.24	146	124	170	192	
(124)	2.23	153	108	149	195	45
(016)	2.16	168	158	170	181	
(132)	2.13	205	172	143	176	33
(106)	2.03	171	137	164	198	34
(220)	1.98	105	152	155	108	48
(026)	1.94					71
(040)	1.92	223	178	163	208	45
(126)	1.79	156	176	156	137	
(036)	1.69	183	184	155	154	

Таблица 2. Наиболее плотноупакованные атомами семейства кристаллографических плоскостей в α -BaSiO₅: для всех атомов максимальные F_{Σ} , для катионов Ba и Si (F_{Ba+Si}), для катионов Ba (F_{Ba}), для атомов Ba и O, для атомов O— F_O

(hkl)	d_{hkl}	F_{Σ}	F_{Ba+Si}	F_{Ba}	F_{Ba+O}	F_O
(002)	6.765		306	503	384	119
(310)	3.98	671	640	575	606	
(600)	3.83		366	587	397	190
($\bar{6}$ 02)	3.54	613	593	490	510	
($\bar{1}$ 13)	3.25	344	233			112
(602)	3.16	607	588	420	438	
(204)	3.13	671	606	530	596	66
(404)	3.09	627	584	509	552	
($\bar{1}$ 14)	2.75	507		491	318	173
(802)	2.53	270	450	328		181
(020)	2.33	636	518	464	581	118
($\bar{5}$ 14)	2.25	511	335	478	653	175
($\bar{7}$ 14)	2.22	445	302	442	585	142
($\bar{9}$ 12)	2.20	660	525	433	568	135
(406)	2.19	523	433	503	593	91
(911)	2.17					102
($\bar{1}$ 16)	2.04	486	371	471	586	115
(406)	2.01		224			158
(620)	1.99	232	398	438	272	166
($\bar{6}$ 21)	1.98					125
($\bar{12}$ 00)	1.92	702	554	482	631	149
(806)	1.90		201			171

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Кристаллические структуры низкотемпературного ромбического β -BaSi₂O₅ ($Pcmm$, $Z = 4$, $a = 4.636$, $b = 7.69$, $c = 13.512$ Å, $V = 481.5$ Å³ [7]) и высокотемпературного моноклинного α -BaSi₂O₅ ($C2/c$, $Z = 12$, $a = 23.195$, $b = 4.658$, $c = 13.613$ Å, $\beta = 97.57^\circ$, $V = 1458$ Å³ [8, 9]) интересны тем, что высокотемпературная фаза формально имеет более низкую симметрию, чем низкотемпературная, а это наблюдается весьма редко. Для кристаллографического анализа были рассчитаны структурные амплитуды отражений для всех атомов (F_{Σ}), для катионов (F_{Ba+Si}), только для атомов Ba (F_{Ba}), для анионов (F_O). Для проверки, не будет ли крупный катион Ba так же упорядочен, как и близкие по размеру атомы O, были рассчитаны F_{Ba+O} (табл. 1, 2). Поскольку величина структурной амплитуды коррелирует с плотностью заполнения соответствующими атомами данных кристаллографических плоскостей, анализ таблиц выявляет все нюансы взаимной упаковки в этих структурах. В случае атомов Ba в β -фазе доминирует подрешетка на координатных плоскостях (002), (020), (110) с четырьмя узлами в элементарной ячейке (все заняты). В α -фазе это подрешетка на плоскостях (002), (600), (310) со всеми занятыми атомами Ba 12 узлами в элементарной ячейке. Сделав перестановку осей, получим параметры подъячеек для β -фазы [10]: $a_{\beta} = 6.76$, $b_{\beta} = 4.49$, $c_{\beta} = 4.64$ Å, $\alpha_{\beta} = 121.08^\circ$, $\beta_{\beta} = 90^\circ$, $\gamma_{\beta} = 90^\circ$ (матрица перехода к подъячейке $\{00 -1/2 // -1/2 1/2 0 // 100\}$); для α -фазы: $a_{\alpha} = 6.81$, $b_{\alpha} = 4.51$, $c_{\alpha} = 4.66$ Å, $\alpha_{\alpha} = 121.07^\circ$, $\beta_{\alpha} = 90^\circ$, $\gamma_{\alpha} = 96.48^\circ$ (матрица перехода $\{00 1/2 // 1/6 -1/2 0 // 010\}$).

Как дополнительное подтверждение приоритетности Ba-подрешеток имеет место и тот факт, что “векторные” суммы и разности индексов плоскостей, образующих подрешетки, также соответствуют плотно заполненным кристаллографическим плоскостям. Так, плоскость (022) β -фазы — это “векторная” сумма плоскостей (002) + (020), т.е. диагональная плоскость Ba-подъячейки. Точно так же в этой подрешетке оказываются плоскости (130), (132), (112), (200) — все они плотно упакованы атомами Ba (табл. 1). Для α -фазы это плоскости (602), ($\bar{6}$ 02) и ($\bar{9}$ 12) (табл. 2).

Другой парой близких “скелетных” подрешеток у этих структур будут катионные подрешетки — атомов Ba совместно с атомами Si (табл. 1, 2, F_{Ba+Si}). Для β -фазы подрешетка на координатных плоскостях (022), (110), (0 $\bar{1}$ 4) с 10 узлами (на 12 атомов) с параметрами [10]: $a'_{\beta} = 3.84$, $b'_{\beta} = 4.64$, $c'_{\beta} = 3.24$ Å, $\alpha'_{\beta} = 73.4^\circ$, $\beta'_{\beta} = 77.01^\circ$, $\gamma'_{\beta} = 61.1^\circ$ (матрица перехода $\{4/10 -4/10 -1/10 // 100 // 2/10 -2/10 2/10\}$) и с подтверждающими ее “сильными”

плоскостями (132), (104), (016), (126) (табл. 1). Для α -фазы это (Ba + Si)-подрешетка на координатных плоскостях $(\bar{6}02)$, (310), $(\bar{2}0\bar{4})$ с 28 узлами на 36 атомов, с параметрами [10]: $a'_\alpha = 4.09$, $b'_\alpha = 4.66$, $c'_\alpha = 3.31$ Å, $\alpha'_\alpha = 72.47^\circ$, $\beta'_\alpha = 74.61^\circ$, $\gamma'_\alpha = 60.21^\circ$ (матрица перехода $\{-1/7 \ 3/7 \ 1/14 // 0 \ 1 \ 0 // -1/14 \ 3/14 \ -3/14\}$) и с принадлежащими ей плотно заполненными (Ba + Si)-плоскостями (514), $(\bar{1}16)$, $(\bar{4}06)$, (802), $(9\bar{1}2)$ (табл. 2). Проекция подъячеек представлены на рис. 1. Проверка одновременно упорядочения катионов Ba и анионов O не обнаружила подобных групп плотно заполненных плоскостей, характеризующих соответствующие “скелетные” (Ba + O)-подрешетки в обеих фазах (табл. 1, 2). То же самое можно сказать и об упорядочении отдельно анионов в β -фазе. В структуре α -фазы можно выделить анионную подрешетку на координатных плоскостях $(\bar{1}14)$, $(\bar{1}1\bar{4})$, (514) с сопровождающими производными плоскостями (600), $(7\bar{1}4)$, (020), (620), также с высокими плотностями (табл. 2). Ее параметры [10]: $a_a = 2.78$, $b_a = 4.78$, $c_a = 3.83$ Å, $\alpha_a = 37.15^\circ$, $\beta_a = 89.49^\circ$, $\gamma_a = 79.01^\circ$ (матрица перехода $\{0 \ -1/2 \ 1/8 // 1/6 \ -1/2 \ -1/12 // 1/6 \ 0 \ 1/24\}$).

Представленные в проекциях вдоль короткой оси (~4.6 Å) структуры α - и β -фаз с сетками плоскостей Ba- и (Ba + Si)-подрешеток, а также их фактические размеры демонстрируют идентичность катионных “скелетов”. На первый взгляд в моноклинной α -фазе имеет место просто утроенная ячейка β -фазы ($a_\alpha = 23.195 \approx 3b_\beta = 3 \times 7.69 = 23.07$ Å), но этот вариант должен быть согласован с C-центрировкой ячейки α -фазы. Детальный анализ показывает, что в α -фазе сохраняется слегка нарушенная локальная зеркальная симметрия β -фазы (m – плоскость, перпендикулярная b_β (рис. 1а)) и псевдооси 2_1 . Согласование C-центрировки с утроенным объемом реализуется так, что первая и вторая кристаллографические плоскости (600) – $(600)_1$ и $(600)_2$ – совпадают с псевдоплоскостями m , а третья, как и нулевая, включают в себя двойные оси группы $C2/c$ (рис. 1б). Иначе говоря, ячейки β -фазы в структуре α -фазы переложены такими же по объему ячейками, но с иной внутренней симметрией. При этом геометрия Ba-подрешетки изменяется немного (угол от 90° в β -фазе до 97° в α -фазе (рис. 1)), а вот конфигурация атомов Si меняется существенно, поскольку в смежных Ba-подъячейках центрирующие их цепочки SiO_4 -тетраэдров связаны либо псевдозеркальными плоскостями, либо двойными осями (рис. 1).

Сильно выраженная псевдосимметрия α -фазы затрудняет сопоставление ее структуры с β -фазой по количеству степеней свободы. Конечно, скачка энергии при небольшом нарушении симметрии

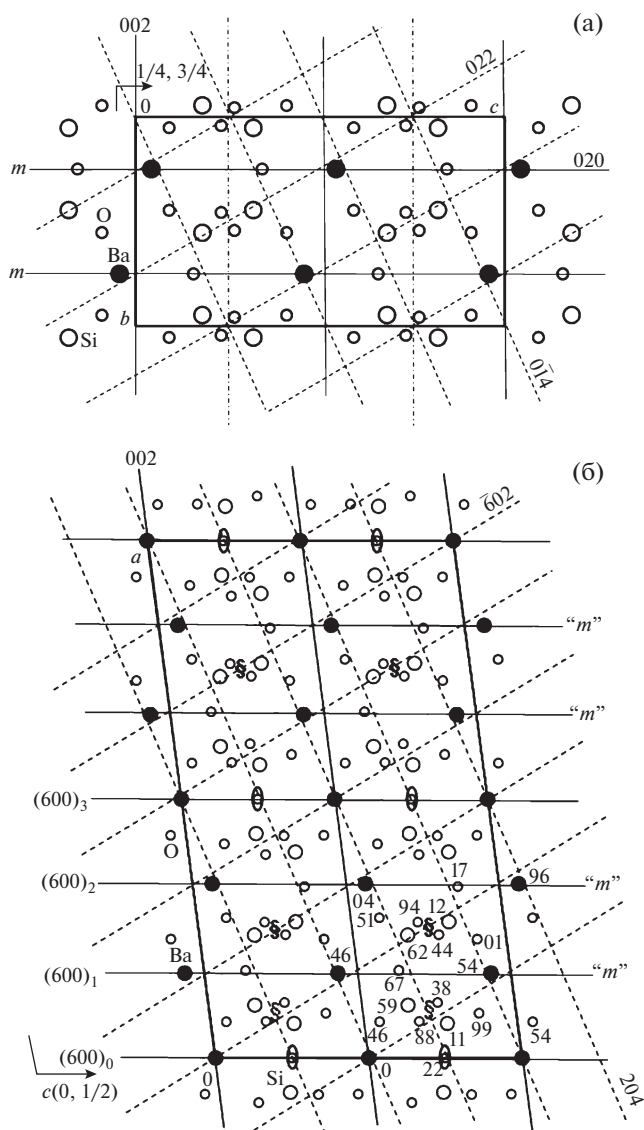


Рис. 1. Проекция структуры: а – β -BaSi₂O₅ на плоскость уз, б – α -BaSi₂O₅ на плоскость хz. Сплошными линиями показаны сечения координатными плоскостями Ba-подрешетки, штриховыми – сечения плоскостями (Ba + S)-подрешетки. Плоскости семейства (600) совмещаются либо с псевдоплоскостями m , либо содержат двойные оси, на которых закреплен один из атомов O. В независимой части ячейки у атомов даны у-координаты в сотых долях оси b для подтверждения псевдосимметрии. Обозначены поворотные 2_1 и винтовые 2_1 оси симметрии (θ , δ), а также две псевдооси 2_1 в нижней части ячейки.

в конфигурации атомов не будет. Наблюдающаяся тенденция увеличения числа степеней свободы в α -фазе по компенсационному правилу [11] должна сопровождаться относительным уменьшением параметров теплового расширения, что как будто бы подтверждается (табл. 4 в [9], где даны значения коэффициента теплового расширения α_p). Таким образом, аномалия – понижение

Таблица 3. Максимальные расчетные F_{hkl} для всех атомов структуры (F_{Σ}), для катионов (F_{κ}), для катионов и фтора ($F_{\kappa+F}$), для анионов (F_a) и для атомов O (F_{a-F}) в α - $\text{Na}_3\text{SO}_4\text{F}$

hkl	d_{hkl}	F_{Σ}	F_{κ}	$F_{\kappa+F}$	F_a	F_{a-F}	$(hkl)_r$
$\bar{3}21$	2.99	237	211	141		95	(111)*
303	2.72	386	421	354			(0 $\bar{1}0$)*
420	2.71	235	363	339	129	104	(100)*
$\bar{4}04$	2.70	249	359	329	109	80	(001)*
$\bar{7}01$	2.57	281	367	376	86	95	(011)
$\bar{1}23$	2.56	291	349	365		74	($\bar{1}10$)
403	2.44	216			165	175	
800	2.15	224	163	226			
024	2.15	252	174	241	78		(101)
$\bar{1}15$	2.14				116		
$\bar{6}22$	1.90	205	170	199			
$\bar{8}24$	1.74	434	331	383	103		($\bar{1}01$)
040	1.74	476	347	410	129		
$\bar{1}101$	1.62	115			126	87	
$\bar{1}35$	1.61	122			131	86	
723	1.60	292	260	260			($\bar{1}10$)
$10\bar{7}$	1.60	280	238	255			(0 $\bar{1}1$)
10 02	1.52	267	260	273			(0 $\bar{2}1$)
226	1.51	242	232	273			

Таблица 4. Максимальные расчетные F_{hkl} для катионов (F_{κ}) в β - $\text{Na}_3\text{SO}_4\text{F}$

hkl	d_{hkl}	F_{κ}	$(hkl)_r$
$\bar{2}22$	2.92	226	
009*	2.73	459	(0 $\bar{1}0$)
024*	2.70	366	(001)
$\bar{2}25^*$	2.56	393	(100) _r
$\bar{0}27$	2.28	214	
$\bar{2}40$	1.73	374	
220	1.73	374	
0 2 13	1.61	242	(0 $\bar{1}1$) _r
$\bar{2}2 14$	1.52	309	($\bar{1}10$) _r

симметрии с повышением температуры – сопровождается, как и в ряде других случаев [11], перераспределением поступающей при нагревании

энергии на возникающие степени свободы структуры в ущерб тепловому расширению.

В качестве следующего примера рассмотрим две фазы: моноклинную α - $\text{Na}_3\text{SO}_4\text{F}$ ($P2_1/m$, $Z = 12$, $a = 18.079$, $b = 6.958$, $c = 11.443$ Å, $\beta = 107.71^\circ$, $V = 1371.24$ Å³ [12]) и ромбоэдрическую высоко-температурную β - $\text{Na}_3\text{SO}_4\text{F}$ ($R\bar{3}m$, $Z = 9$, $a = 6.939$, $c = 24.58$ Å, $V = 1025$ Å³ [13, 14]). Катионы в них – сравнительно легкие Na и S, но, тем не менее, они определяют стабильный “скелет” этих структур.

В табл. 3 даны сведения о наиболее “интенсивных”, а следовательно, и наиболее плотноупакованных соответствующими атомами кристаллографических плоскостях для всех атомов структуры α -фазы (F_{Σ}), только для катионов (F_{κ}), для катионов и F ($F_{\kappa+F}$), только для анионов (F_a) и для атомов O и F (F_{O+F}). В табл. 4 приведены данные для β -фазы, анионы в которой разупорядочены, поэтому было проанализировано только расположение катионов (F_{κ}).

В α -фазе катионы весьма жестко упорядочены подрешеткой на координатных плоскостях (420), (303), ($\bar{4}04$), параметры [10]: $a_{\alpha} = 3.48$, $b_{\alpha} = 3.82$, $c_{\alpha} = 3.49$ Å, $\alpha_{\alpha} = 52.45^\circ$, $\beta_{\alpha} = 60.06^\circ$, $\gamma_{\alpha} = 52.63^\circ$, матрица перехода к этой ячейке $\{0\ 1/2\ 0 \mid -1/6\ 1/3\ -1/6 \mid -1/8\ 1/4\ 1/8\}$ с 48 узлами на 48 катионов в ячейке. Практически все интенсивные отражения принадлежат этой подрешетке (табл. 3, последний столбец). В структуре достаточно хорошо упорядочены и атомы O – сформирована подрешетка на плоскостях (420), ($\bar{4}20$), (403) также с 48 узлами на 48 атомов, параметры [10]: $a_{\alpha} = b_{\alpha} = 3.79$, $c_{\alpha} = 3.81$ Å, $\alpha_{\alpha} = \beta_{\alpha} = 46.85^\circ$, $\gamma_{\alpha} = 54.58^\circ$, матрица перехода $\{1/8\ 1/4\ -1/6 \mid 1/8\ -1/4\ -1/8 \mid 0\ 0\ -1/3\}$. Отметим, что анион F не входит активно ни в катионную, ни в анионную подрешетки, как это следует из вклада F в интенсивности (табл. 3). Вклады катионов и анионов в “интенсивность” плоскости (420) имеют разный знак, т.е. эти плоскости у катионов и анионов пространственно разделены (табл. 3). Проекция подрешетки катионов структуры α -фазы на плоскость (010) и сечения перпендикулярными плоскостями показаны на рис. 2а.

Частичная разупорядоченность позиций анионов в β -фазе $\text{Na}_3\text{SO}_4\text{F}$ [13, 14] свидетельствует об их второстепенной роли в структуре, поэтому ограничимся анализом положений катионов. Нет альтернативы их подрешетке на плоскостях ($\bar{2}25$), (009), (024) с 36 узлами на 36 катионов в элементарной ячейке с параметрами [10]: $a_{\beta} = 3.47$, $b_{\beta} = 4.06$, $c_{\beta} = 3.47$ Å, $\alpha_{\beta} = 51.94^\circ$, $\beta_{\beta} = 60.00^\circ$, $\gamma_{\beta} = 48.11^\circ$, матрица перехода к этой подъячейке $\{1/2\ 0\ 0 \mid 1/2\ 2/9\ -1/9 \mid 1/2\ 1/2\ 0\}$. В эту подрешетку входят другие “интенсивные” плоскости (табл. 4, последний столбец). Проекция подрешетки кати-

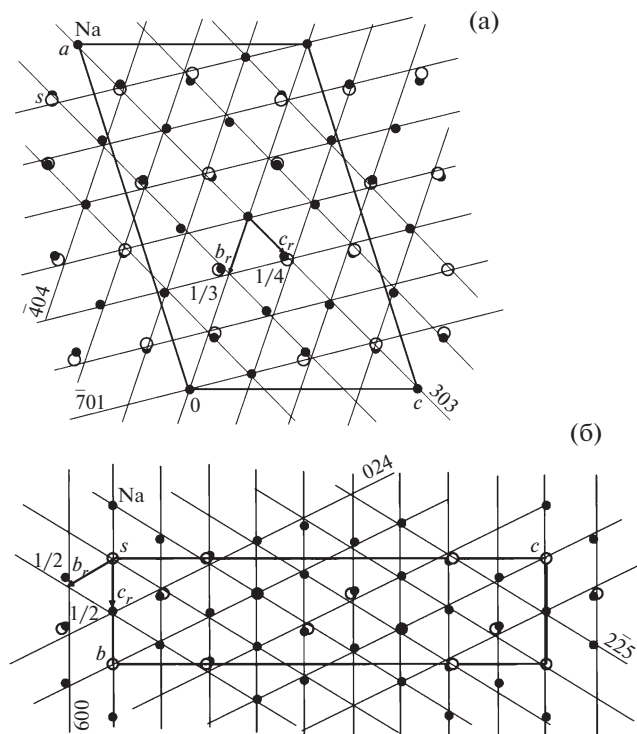


Рис. 2. Проекция подрешетки атомов Na и S: а – на плоскость xz моноклинной фазы α - $\text{Na}_3\text{SO}_4\text{F}$ и ее сечения координатными плоскостями катионной подрешетки; б – на плоскость yz ромбоэдрической фазы β - $\text{Na}_3\text{SO}_4\text{F}$.

онов на плоскость (100) и сетка сечений ее координатными плоскостями показаны на рис. 2б. Очевидна близость параметров катионных подрешеток обеих фаз. Для установления более глубокого сходства следовало бы сравнить характер распределения Na и S по узлам катионной подрешетки. Однако здесь надо иметь в виду, что катионные подъячейки фаз близки к правильному ромбоэдру ($a_r = b_r = c_r$, $\alpha_r = \beta_r = \gamma_r = 60^\circ$), откуда следует, что катионный каркас можно описать псевдокубической гранецентрированной ячейкой, в которой, как известно, четыре ориентации плоскостей – (111), ($\bar{1}\bar{1}1$), ($1\bar{1}\bar{1}$) и ($11\bar{1}$) – и тригональная сетка узлов (рис. 2а). В каждой плоскости будет свое распределение катионов по узлам решетки. Для нахождения аналога распределения катионов β -фазы (рис. 2б), возможно, придется перебрать все тригональные сетки катионов в плоскостях α -фазы, помеченных в табл. 4 звездочкой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные примеры показывают относительно высокую стабильность геометрических параметров, характеризующих размещение тяже-

лых компонентов кристаллических структур двух пар соединений, представляющих фазы при разных температурах. Примером стабильного скелета – подрешетки анионов – служат структуры ромбического $\text{LaBiI}_6 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ и моноклинного $\text{NdBiI}_6 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, в которых сравнительно тяжелые и многочисленные анионы йода, образующие координационный полиэдр Bi, определяют компоновку структуры [15, 16]. На структурах, родственной типовой структуре α - HgI_2 , также была установлена стабилизирующая роль упаковки анионов йода при значительных различиях составов катионов [17]. В структуре $\text{KHgI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ крупный катион K^+ входит в одну подрешетку с йодом.

Кристаллографический анализ структур сульфидов показал, что в их основе лежат преимущественно плоские тригональные сетки катионов разных составов и сопряженные с ними анионные подрешетки. Отмечены факты образования совместных “скелетных” подрешеток анионов серы и близкого по размерам тяжелого катиона Pb^+ , стабилизирующего своим присутствием анионную подрешетку и превращающего ее в скелет структуры [4, 18, 19].

Все эти факты свидетельствуют о том, что в упорядочении наиболее массивных фрагментов заключается основа энергетических изменений в процессе кристаллизации. Поэтому логически правильно начинать описание кристаллической структуры с этой основы, зафиксировав варианты псевдотрансляционного упорядочения разных комбинаций атомов, выделив наиболее регулярные и установив их приоритетность. Детали конкретной координации атомов, вариации топологии связей координационных полиэдров – это особенности второго порядка, некая “бижутерия” на основном скелете. Экспериментальные предпосылки предлагаемого подхода были изложены при фундаментальных исследованиях строения нестехиометрических соединений [20]. Факты независимого упорядочения в структурах сульфидов разных групп атомов – катионов и анионов – были также признаны авторами [21].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 6. С. 1001.
2. Борисов С.В., Первухина Н.В., Магарилл С.А. // Журн. структур. химии. 2018. Т. 59. № 1. С. 118.
3. Борисов С.В. // Журн. структур. химии. 1992. Т. 33. № 6. С. 123.
4. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Russ. Chem. Rev. 2015. V. 84. P. 393.
5. Borisov S.V., Pervukhina N.V., Magarill S.A. // Struct. Chem. 2016. V. 27. № 6. P. 1673.

6. *Борисов С.В., Первухина Н.В., Магарилл С.А.* // Журн. структурн. химии. 2017. Т. 58. № 8. С. 1686.
7. *Goreaud M., Choynet J., Raveau B., Deschanvres A.* // Rev. Chim. Mineral. 1974. V. 11. P. 207.
8. *Hesse K.-F., Liebau F.* // Z. Kristallogr. 1980. V. 153. P. 33.
9. *Gorelova L.A., Bubnova R.S., Krivovichev S.V. et al.* // J. Solid State Chem. 2016. V. 235. P. 76.
10. *Громилов С.А., Быкова Е.А., Борисов С.В.* // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 6. С. 1013.
11. *Борисов С.В.* // Журн. структур. химии. 1995. Т. 36. № 6. С. 1156.
12. *Fanfani L., Giuseppetti G., Tadini C., Zanazzi P.F.* // Mineral. Mag. 1980. V. 43. P. 753.
13. *Pabst A., Sharp W.N.* // Am. Mineral. 1973. V. 58. P. 116.
14. *Avdontceva M.S., Zolotarev A.A., Krivovichev S.V.* // J. Solid State Chem. 2015. V. 231. P. 42.
15. *Еловик Н.А., Шестимерова Т.А., Быков М.А. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2017. № 7. С. 1196.
16. *Борисов С.В., Первухина Н.В., Магарилл С.А.* // Журн. структур. химии. 2018. Т. 59. № 6. С. 1438.
17. *Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В.* // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 2. С. 142.
18. *Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В.* // Журн. структур. химии. 2014. Т. 55. С. S48.
19. *Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В.* // Зап. Рос. минерал. о-ва. 2013. Ч. СХLII. № 4. С. 116.
20. *Anderson J.S.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973. P. 1107.
21. *Elcoro L., Perez-Mato J.M., Friese K. et al.* // Acta Cryst. B. 2008. V. 64. P. 684.