

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО ПРЕДСТАВИТЕЛЯ  
СЕМЕЙСТВА ВОДНЫХ ДИФОСФАТОВ –  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ © 2022 г. А. И. Евдокимов<sup>1,2,\*</sup>, А. М. Антипин<sup>2</sup>, О. А. Гурбанова<sup>1</sup>, А. С. Волков<sup>1</sup>, О. В. Димитрова<sup>1</sup><sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия<sup>2</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

\*E-mail: andrewevd17@gmail.com

Поступила в редакцию 26.11.2021 г.

После доработки 08.02.2022 г.

Принята к публикации 08.02.2022 г.

Впервые методом гидротермального синтеза при  $T = 553$  К и  $P = 7$  МПа получены монокристаллы нового соединения  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , относящегося к семейству водных дифосфатов с общей формулой  $A_2M_3[\text{P}_2\text{O}_7]_2(\text{H}_2\text{O})_2$ , где  $A = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Na}$ ,  $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ . Новое соединение имеет параметры элементарной ячейки  $a = 9.3047(2)$ ,  $b = 8.0843(2)$ ,  $c = 9.3655(3)$  Å,  $\beta = 100.225(1)^\circ$ . Модель кристаллической структуры определена в рамках пр. гр.  $P2_1/c$  с точностью до  $R = 0.0235$ . Впервые для соединений этого структурного типа получены спектры комбинационного рассеяния, подтверждены вхождение молекулы воды в структуру  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  и образование сложных фосфатных групп  $\text{P}_2\text{O}_7$ .

DOI: 10.31857/S0023476122040075

## ВВЕДЕНИЕ

Долгое время считали, что в природе могут образовываться только ортофосфаты, однако эксперименты по синтезу полифосфатов в условиях, соответствующих природным гидротермам [1], а также открытия гипергенных минералов – канафита  $\text{Na}_2\text{CaP}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [2], вулдриджита  $\text{Na}_2\text{CaCu}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  [3], канонервита  $\text{MnNa}_3\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  [4] и хилброунита  $\text{MgNa}_3\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  [5] – продемонстрировали возможность образования сложных фосфатов.

Впервые структурный тип, к которому относится новое соединение  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , был описан в 1990 г. [1]. Он включает в себя дифосфаты с общей формулой  $A_2M_3[\text{P}_2\text{O}_7]_2(\text{H}_2\text{O})_2$ , где  $A = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Na}$ ,  $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ . Катионы  $M$  имеют октаэдрическое окружение и вместе с группировками  $\text{P}_2\text{O}_7$  и молекулами воды формируют слои. Межслоевое пространство занимает щелочной катион  $A$ . Известно, что соединения этого структурного типа могут обладать функциональными свойствами. Так, в работе [6], посвященной исследованию аммоний-марганцевого члена данного семейства, показано, что при температуре выше 30 К магнитная восприимчивость соединения отвечает уравнению Кюри–Вейса с  $\mu_{\text{эф}} = 5.74(1)\mu_{\text{B}}$  и  $\theta = -21.3$  К, что согласуется с наличием высокоспиновых ионов  $\text{Mn}^{2+}$  и антиферромагнитных взаимодействий.

Таким образом, синтез, исследование строения и физических свойств новых дифосфатов представляют значительный интерес и могут помочь в изучении минералообразования фосфатов в природных гидротермальных обстановках. В настоящей работе представлены результаты синтеза и комплексных исследований нового магниевого представителя данного семейства кристаллов методами рентгеноспектрального, рентгеноструктурного анализов и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Новый гидратированный дифосфат магния-аммония  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  получен в гидротермальных условиях в системе  $\text{MgCl}_2 : \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  при массовом соотношении компонентов 1 : 1, что соответствует 1 г (10.503 ммоль)  $\text{MgCl}_2$  и 1 г (8.69 ммоль)  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . Эксперимент проведен в течение 14 дней в стальных автоклавах объемом 6 мл, футерованных фторопластом, при  $T = 553$  К и  $P = 7$  МПа, степень заполнения автоклава водой составляла 80%. После выключения печи кристаллы были промыты теплой дистиллированной водой, просушены и отобраны для дальнейших исследований с использованием бинокулярного микроскопа. Монокристаллы новой фазы представляют собой моноклинные бесцветные прозрачные призмы длиной до 0.2 мм.

**Таблица 1.** Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

Химическая формула	$(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$
Сингония, пр. гр., $Z$	Моноклинная, $P2_1/c$ , 2
$a, b, c, \text{Å}$	9.3047(2), 8.0843(2), 9.3655(3)
$\beta$ , град	100.225(1)
$V, \text{Å}^3$	693.30(1)
$D$ , г/см <sup>3</sup>	2.3611
$\rho$ , мм <sup>-1</sup>	0.779
Излучение $\lambda$ , Å	$\text{MoK}\alpha$ , 0.71073
$T$ , К	295
Размер образца, мм	$0.1 \times 0.06 \times 0.025$
Дифрактометр	Xcalibur Eos S2
Тип сканирования	$\omega$
$\theta_{\text{мин}} - \theta_{\text{макс}}$ , град	3.35–53.6
Пределы $h, k, l$	$-21 \leq h \leq 21, -18 \leq k \leq 18,$ $-20 \leq l \leq 20$
Число отражений: измеренных/независимых, $R_{\text{int}}/I > 3\sigma(I)$	58981/2172, 0.069/1872
Метод уточнения	МНК по $F^2$
Число уточняемых параметров	120
Экстинкция, $k$	0.17 (тип II, изотропная [10])
$R_1/wR_2$	0.0235/0.0537
$S$	1.05
$\Delta\rho_{\text{мин}}/\Delta\rho_{\text{макс}}$ , э/Å <sup>3</sup>	-0.28/0.26
Программы	CrysAlisPro [7], Jana2006 [9], VESTA [11]

Качественный химический анализ проведен с помощью электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV, оснащенного энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCA Energy-350. Показано, что в состав фазы входят атомы N, Mg, P и O.

Рентгеноструктурные исследования монокристалла проведены на дифрактометре Xcalibur Eos S2 ( $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073 \text{ Å}$ ) при комнатной температуре. Для проведения рентгенодифракционного эксперимента были отобраны монокристаллы, линейные размеры которых не превышали 0.1 мм. Об-

разцы подвергали первичному рентгеноструктурному исследованию, в результате которого был выбран кристалл с наилучшими профилями дифракционных пиков и сходимостью интенсивностей эквивалентных по симметрии дифракционных отражений. По результатам предварительных экспериментов составлено задание для проведения полного дифракционного эксперимента. Обработка экспериментальных данных, поиск и интегрирование пиков, введение поправок на фактор Лоренца, поляризацию и поглощение (по форме образца) проведены с помощью пакета программ CrysAlisPro [7]. Модель кристаллической структуры определена и уточнена с применением метода charge flipping (переброски заряда) [8] с помощью программного комплекса Jana2006 [9]. Данные эксперимента, кристаллографические характеристики и результаты уточнения структуры представлены в табл. 1. Информация об исследованной структуре депонирована в Банк данных неорганических структур: ICSD/CCDC № 2150548.

Спектры КРС получены на спектрометре LabRam HR800 Evolution, оснащенный конфокальным микроскопом Olympus BX-FM. Съемку образца проводили при комнатной температуре с использованием Ar-лазера ( $\lambda L = 488 \text{ нм}$ ) и дифракционной решетки с разрешением 1800 штр/мм при пятидесятикратном увеличении.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Рентгеноструктурный анализ.** Структура соединения определена в рамках пр. гр.  $P2_1/c$ . Наиболее тяжелые атомы структуры – Mg и P – локализованы с помощью утилиты Superflip [8]. Кислородное окружение атомов магния и фосфора определено исходя из положений максимумов электронной плотности на картах разностных синтезов Фурье, расположенных на расстояниях 2.00–2.20 и 1.50–1.64 Å соответственно. При дальнейшем анализе карт разностных синтезов Фурье в полости, образованной восемью атомами кислорода, на расстоянии 3.54 Å от позиции P1 выявлен максимум электронной плотности. Положение данного пика соответствует позиции щелочного металла в структуре  $\text{K}_2\text{Co}_3[\text{P}_2\text{O}_7]_2(\text{H}_2\text{O})_2$  [1] или позиции азота в катионе  $\text{NH}_4^+$  в структуре  $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_3[\text{P}_2\text{O}_7]_2(\text{H}_2\text{O})_2$  [6]. Исходя из этого и данных химического анализа в настоящей работе сделано предположение, что обнаруженный максимум соответствует позиции азота в ионе  $\text{NH}_4^+$ . Атомы водорода локализованы геометрически как вершины тетраэдра с атомом N1 в центре. Учет этих позиций привел к существенному снижению факторов расходимости и величин остаточной электронной плотности. Согласно [1, 6] в кристаллах данного структурного типа атом O2,

**Таблица 2.** Координаты атомов, значения заселенности позиций ( $q$ ) и параметры атомных смещений ( $U_{\text{экв}}$ ) атомов в структуре  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

Атом	Позиция Уайкова	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{экв}}, \text{Å}^2$
P1	4e	0.208(1)	0.436(1)	0.261(1)	0.008(1)
P2	4e	0.403(1)	0.699(1)	0.209(2)	0.007(1)
Mg2	4e	0.372(1)	0.359(1)	0.001(1)	0.009(1)
Mg1	2b	0.5	0.5	0.5	0.009(1)
O1	4e	0.056(1)	0.445(1)	0.294(1)	0.015(1)
O2	4e	0.767(1)	0.518(1)	0.164(1)	0.018(1)
O3	4e	0.213(1)	0.347(1)	0.119(1)	0.012(1)
O4	4e	0.322(1)	0.376(1)	0.388(1)	0.012(1)
O5	4e	0.247(1)	0.629(1)	0.233(1)	0.011(1)
O6	4e	0.461(1)	0.577(1)	0.110(1)	0.010(1)
O7	4e	0.493(1)	0.702(1)	0.363(1)	0.010(1)
O8	4e	0.371(1)	0.866(1)	0.139(1)	0.011(1)
N1	4e	0.942(1)	0.219(1)	0.019(1)	0.023(1)
H1n1	4e	0.931(1)	0.141(1)	0.080(1)	0.033(1)
H2n1	4e	1.021	0.275	0.052	0.027
H3n1	4e	0.950	0.176	-0.065	0.027
H4n1	4e	0.867	0.284	0.008	0.027
H1o2	4e	0.718	0.467	0.232	0.045
H2o2	4e	0.860	0.540	0.216	0.036

Примечание. Параметры заселенности всех позиций равны единице.

участвующий в окружении Mg2, образует молекулу воды. В настоящей работе положения атомов водорода, участвующих в образовании молекулы воды, рассчитаны геометрически. Введение молекулы воды в модель структуры сделало итоговую формулу соединения электронейтральной –  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ . На заключительном этапе уточнения структурной модели введена поправка на вторичную экстинкцию согласно формализму Беккера–Коппенса [10]. Координаты базисных атомов, эквивалентные параметры атомных смещений структуры даны в табл. 2. Значения межатомных расстояний приведены в табл. 3.

Новое соединение  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  является членом семейства дифосфатов с общей формулой  $A_2M_3[\text{P}_2\text{O}_7]_2(\text{H}_2\text{O})_2$ , где  $A = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Na}$ ,  $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg}$ . В [12] представлена зависимость изменения параметров  $a$  и  $b$  от типа катиона в позициях  $A$  и  $M$ . Параметр  $a$  элементарной ячейки зависит от сорта одновалентного катиона, занимающего межслоевое пространство. Для соединений с аммонием характерен больший параметр  $a$ , для соединений с калием – меньший. Кроме того, прослеживается зависимость параметра  $b$  элементарной ячейки от величины ионного радиуса катиона  $M$ . С увеличением ионного

**Таблица 3.** Межатомные расстояния в структуре  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å
Mg1O <sub>6</sub> -октаэдр		Mg2O <sub>6</sub> -октаэдр	
Mg1–O4	2.055(1) × 2	Mg2–O2	2.076(1)
Mg1–O7	2.072(1) × 2	Mg2–O3	2.000(1)
Mg1–O8	2.199(1) × 2	Mg2–O4	2.186(1)
⟨Mg1–O⟩	2.109 × 2	Mg2–O6	2.126(1)
P1O <sub>4</sub> -тетраэдр		Mg2–O6	2.079(1)
P1–O1	1.502(1)	Mg2–O7	2.065(1)
P1–O3	1.518(1)	⟨Mg2–O⟩	2.089
P1–O4	1.529(1)	H <sub>2</sub> O (∠H–O–H = 104.02°)	
P1–O5	1.630(1)	O2–H1o2	0.945(1)
⟨P1–O⟩	1.545	O2–H2o2	0.934(1)
P2O <sub>4</sub> -тетраэдр		NH <sub>4</sub> -тетраэдр (∠N–H = 109.47°)	
P2–O5	1.636(1)	N1–H1n1	0.813
P2–O5	1.523(1)	N1–H2n1	0.87
P2–O5	1.528(1)	N1–H3n1	0.87
P2–O5	1.511(1)	N1–H4n1	0.87
⟨P2–O⟩	1.545	⟨N1–H⟩	0.856

**Таблица 4.** Кристаллографические характеристики соединений  $A_2M_3 [P_2O_7]_2(H_2O)_2$ 

Соединение	$a, b, c, \text{Å}; \beta$ , град	$\langle M-O \rangle$ , Å	$r_M/r_A$ , Å	Ссылка
$(NH_4)_2[Ni_3(P_2O_7)_2(H_2O)_2]$	9.408(7), 7.985(9), 9.235(3); 100.26(1)	2.064	0.69/1.55	[13]
$(NH_4)_2[Mg_3(P_2O_7)_2(H_2O)_2]$	9.304(7), 8.084(3), 9.365(5); 100.22(5)	2.099	0.72/1.55	Настоящая работа
$K_2[Co_3(P_2O_7)_2(H_2O)_2]$	9.122(4), 8.110(1), 9.229(2); 99.31(4)	2.110	0.74/1.51	[1]
$K_2Fe_3(P_2O_7)_2(H_2O)_2$	9.152(2), 8.174(2), 9.315(2); 98.86(3)	2.140	0.78/1.51	[14]
$(NH_4)_2Fe_3(P_2O_7)_2(H_2O)_2$	9.413(1), 8.194(1), 9.399(1); 99.65(1)	2.147	0.78/1.55	[15]
$(NH_4)_2[Mn_3(P_2O_7)_2(H_2O)_2]$	9.477(1), 8.356(6), 9.461(1); 99.91(9)	2.194	0.83/1.55	[6]
$Rb_2[Mn_3(P_2O_7)_2(H_2O)_2]$	9.374(1), 8.367(1), 9.437(1); 99.12(1)	2.193	0.83/1.61	[16]

Примечание. Оригинальные данные [1] преобразованы в соответствии со стандартной установкой пр. гр.  $P2_1/c$ ,  $Z = 2$ .

**Таблица 5.** Частота сдвига и интенсивность спиральных линий  $(NH_4)_2[Mg_3(P_2O_7)_2(H_2O)_2]$  по результатам спектроскопии комбинационного рассеяния света

Сдвиг КРС, $cm^{-1}$	Интенсивность	Отнесение
55	Очень слабый	$\tau$ -колебания, внешние колебания
85	Очень слабый	
105	Средний	
122	Слабый	
234	Слабый	
310	Очень слабый	
330	Слабый	$\delta$ POP
344	Слабый	
380	Очень слабый	$\rho$ POP
393	Очень слабый	
723	Очень сильный	
734	Сильный	$\nu_{as}$ POP
758	Очень сильный	$\nu_s$ POP
772	Сильный	
786	Очень сильный	
802	Очень сильный	
821	Слабый	
2637	Слабый	$\nu$ $NH_4$
3722	Слабый	$\nu$ $H_2O$

Примечание.  $\tau$  – крутильные колебания,  $\delta$  – деформационные колебания,  $\rho$  – маятниковые колебания.

радиуса в ряду  $Ni^{2+}-Mg^{2+}-Co^{2+}-Fe^{2+}-Mn^{2+}$  увеличивается параметр  $b$  в структурах от 7.98 Å в дифосфатах никеля до 8.36 Å в дифосфатах марган-

ца. Таким образом, новый магниевый дифосфат, изученный в настоящей работе, хорошо укладывается в эту закономерность (табл. 4).

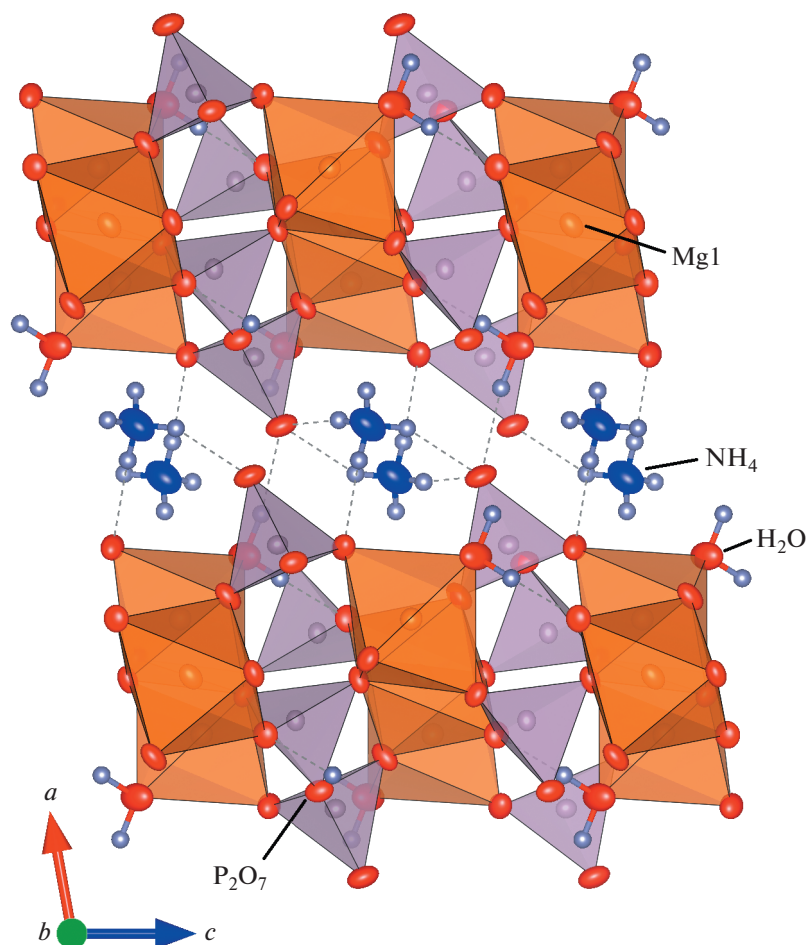


Рис. 1. Проекция кристаллической структуры  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  на плоскость  $ac$ .

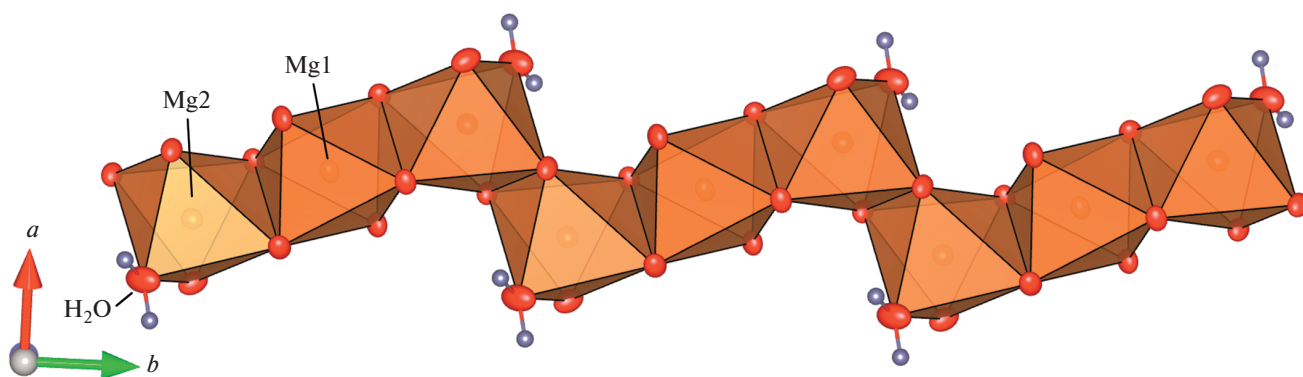


Рис. 2. Октаэдры  $\text{MgO}_6$  двух типов в структуре  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

Модель кристаллической структуры дифосфата магния состоит из слоев  $[\text{Mg}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ , параллельных плоскости  $bc$ , и катионов  $\text{NH}_4^+$ , занимающих полости межслоевого пространства. Отметим, что в [1] выбрана нестандартная установка  $P2_1/a$ , что приводит к несоответствию ори-

ентации слоев относительно осей  $a, b, c$  в настоящей работе и в [1]. Слои сложены направленными вдоль оси  $b$  зигзагообразными цепочками, состоящими из  $\text{MgO}_6$ -октаэдров двух типов. Атом  $\text{Mg1}$  расположен в центре инверсии, а  $\text{Mg2}$  — в общей позиции. Кислородные октаэдры  $\text{Mg}_2\text{O}_6$

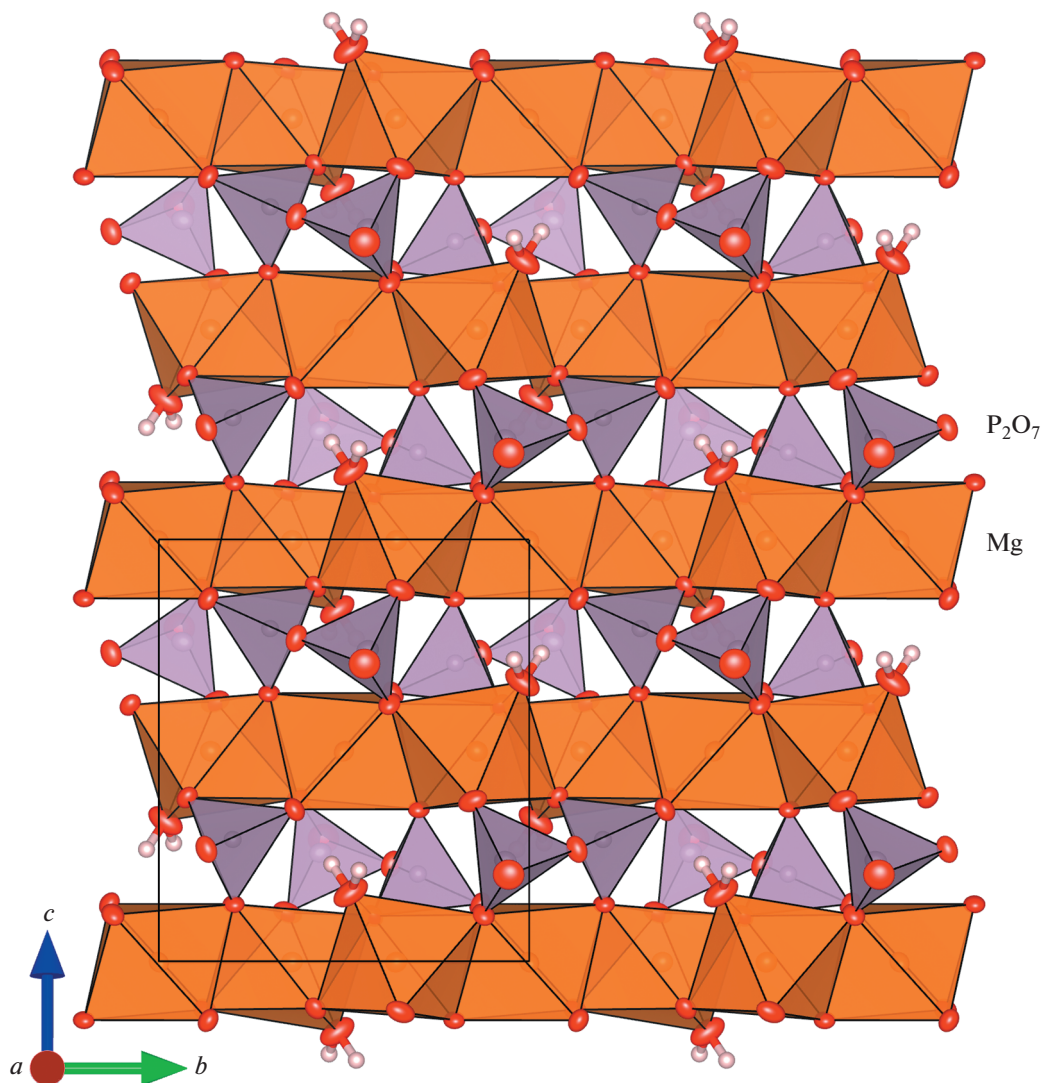


Рис. 3. Слой  $[\text{Mg}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  с диортогруппами  $\text{P}_2\text{O}_7$  и зигзагообразными цепочками из  $\text{MgO}_6$  в проекции  $bc$ .

более искаженные (рис. 2, табл. 3). Октаэдры двух типов соединяются друг с другом по ребрам (рис. 2), а сами цепочки соединяются по вершинам с диортогруппами  $\text{P}_2\text{O}_7$ , в которой фосфор занимает две разные общие позиции (рис. 3). Атомы водорода, входящие в катион  $\text{NH}_4^+$ , образуют водородные связи с атомами кислорода – вершинами фосфорных тетраэдров, а также с атомами кислорода, соединяющими полиэдры  $\text{MgO}_6$  и  $\text{PO}_4$  (рис. 1). Атомы водорода молекулы воды связаны со “свободными” вершинами  $\text{PO}_4$ -тетраэдров и с общими вершинами  $\text{MgO}_6$ -октаэдров и  $\text{PO}_4$ -тетраэдров. Таким образом осуществляется связывание слоев.

*Спектроскопия комбинационного рассеяния света.* Для нового соединения  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  в пределах волновых чисел от 0 до  $4000\text{ см}^{-1}$  полу-

чен спектр КРС (рис. 4). Обработка экспериментального спектра проведена по программе Spectragryph [17]. В литературе не обнаружено спектров КРС, относящихся к данному структурному типу. В связи с этим интерпретация пиков возможна только на основе данных рентгенодифракционных экспериментов и спектров КРС других дифосфатов. Наиболее интенсивные пики находятся в диапазоне частоты сдвига КРС  $720\text{--}820\text{ см}^{-1}$  (табл. 5). Линии  $734$  и  $758\text{ см}^{-1}$  относятся соответственно к асимметричным ( $\nu_{as}$ ) и симметричным ( $\nu_s$ ) растяжениям мостиковых связей  $\text{P}\text{--}\text{O}\text{--}\text{P}$  [18, 19]. Пики, лежащие в интервале до  $350\text{ см}^{-1}$ , скорее всего связаны с внешними, торсионными и деформационными колебаниями [19], а пик при  $3722\text{ см}^{-1}$  связан с колебаниями связи  $\text{O}\text{--}\text{H}$  в молекулах воды [20, 21].



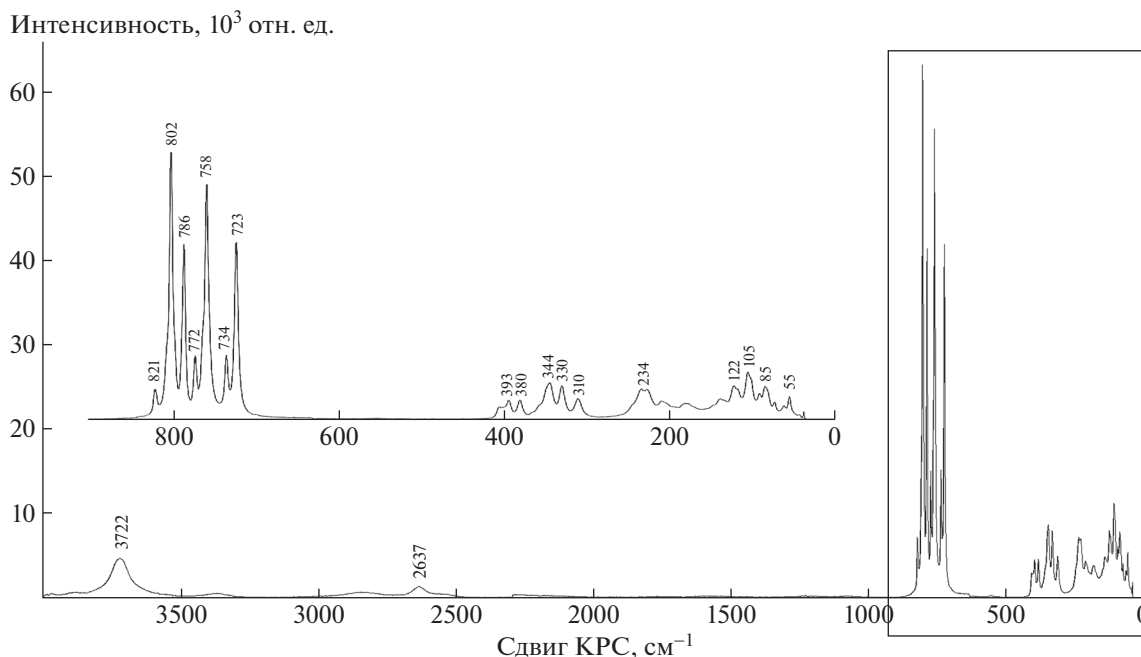


Рис. 4. Спектр КРС  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ . На вставке – увеличенная область, выделенная прямоугольником.

Таким образом, в работе впервые синтезировано новое магниевое соединение из группы  $A_2M_3[P_2O_7]_2(H_2O)_2$ , изучены его химический состав и структура. Показано, что модель кристаллической структуры состоит из слоев, сложенных октаэдрами  $\text{MgO}_6$  и группировками  $\text{P}_2\text{O}_7$  и разделенных крупными катионами  $\text{NH}_4^+$ . Впервые методом спектроскопии КРС получены данные о соединении структурного семейства, к которому относится новая фаза  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , подтверждающие вхождение молекулы воды в структуру, а также наличие группировки  $\text{P}_2\text{O}_7$ . В дальнейшем представляет интерес продолжить изучение фазообразования полимеризованных фосфатов в различных системах.

Рентгеноструктурные исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках госзадания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lightfoot P., Cheatham A.K., Sleight A.W. // J. Solid State Chem. 1990. V. 85 (2). P. 275.
2. Rouse R.C., Peacor D.R., Freed R.L. // Am. Mineral. 1988. V. 73. P. 168.
3. Cooper M.A., Hawthorne F.C. // Can. Mineral. 1999. V. 37. P. 73.
4. Popova V.I., Popov V.A., Sokolova E.V. et al. // N. Jb. Miner. Mh. 2002. V. 3. P. 117.
5. Elliott P., Brugger J., Caradoc-Davies T., Pring A. // Mineral. Mag. 2013. V. 77. № 3. P. 385.

6. Chippindale A.M., Gaslain F.O.M., Bond A.D., Powell A.V. // J. Mat. Chem. 2003. V. 13. № 8. P. 1950.
7. Agilent Technologies. CrysAlisPro Software System, Version 41\_64.119a. Agilent Technologies Limited. Oxford. England.
8. Palatinus L. // Acta Cryst. A. 2004. V. 60. P. 604.
9. Petricek V., Dusek M., Palatinus L. // Z. Krist. 2014. B. 229. № 5. S. 345.
10. Becker P.J., Coppens P. // Acta Cryst. A. 1974. V. 30. P. 129.
11. Momma K., Izumi F. // J. Appl. Cryst. 2011. V. 44. P. 1272.
12. Кирюхина Г.В. Кристаллические структуры ряда синтетических аналогов минералов с амфотерными металлами: Дис. ... канд. геол.-мин. наук. М.: МГУ, 2016.
13. Wei Y., Gies H., Tian Zh. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2010. V. 13. P. 1357.
14. Yang J., Zhang X., Liu B. et al. // Acta Cryst. E. 2012. V. 68. P. 47.
15. Liu B., Zhang X., Wen L., Huang Y.-X. // Acta Cryst. E. 2012. V. 68. P. 5.
16. Кирюхина Г.В., Якубович О.В., Димитрова О.В., Волков А.С. // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 5. С. 774.
17. Menges F. Spectragryph – Optical Spectroscopy Software. Version 1.2.15. 2020. <http://www.effemm2.de/spectragryph>
18. Parajón-Costa B.S., Mercader R.C., Baran E.J. // J. Phys. Chem. Solids. 2013. V. 74. № 2. P. 354.
19. Harcharras M., Ennaciri A., Capitelli F., Mattei G. // Vib. Spectr. 2003. V. 33. № 1. P. 189.
20. Raman Data and Analysis. Raman Spectroscopy for Analysis and Monitoring. Horiba Limited. Japan.
21. Stefov V., Soptrajanov B., Kuzmanovski I. et al. // J. Mol. Struct. 2005. V. 752. P. 60.