

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.315+54.01+548.75

СТРОЕНИЕ И ВЗАИМНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ БЕЗВОДНОГО И ВОДНОГО CsMgPO_4

© 2012 г. Е. Ю. Боровикова, Д. А. Ксенофонов, Ю. К. Кабалов, В. С. Куражковская,
С. Ю. Стефанович, И. В. Корчёмкин*, Е. А. Асабина*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

E-mail: amurr@mail.ru

* Нижегородский государственный университет

Поступила в редакцию 02.06.2011

Проведено комплексное исследование синтетического фосфата CsMgPO_4 со структурой типа β -тридимита. Установлено, что CsMgPO_4 является нестабильной фазой и на воздухе при комнатной температуре, поглощая воду, переходит в кристаллогидрат $\text{CsMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Переход из кубического $\text{CsMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в ромбический CsMgPO_4 происходит при нагревании до 150°C по типу фазового перехода первого рода и сопровождается дегидратацией образца.

ВВЕДЕНИЕ

Фосфаты со структурами таких минералов, как монацит, брабантит, апатит, витлокит, коснарит, лангбейнит, поллуцит и тридимит рассматриваются в качестве кристаллических материалов для иммобилизации радиоактивных отходов [1, 2]. Интерес к тридимитоподобным фазам также обусловлен возможностью их использования в качестве основы для цезиевых радиоизотопных источников промышленного и медицинского назначения [3]. Подобные вещества должны обладать термической, химической, гидролитической и радиационной устойчивостью.

Кристаллическая структура CsMgPO_4 типа β -тридимита [4] (пр. гр. $Pnma$) содержит трехмерный каркас из связанных по общим вершинам чередующихся тетраэдров MgO_4 и PO_4 , и обширные полости, которые заселены ионами Cs^+ (рис. 1). Три соседние тетраэдра в шестичленных кольцах каркаса ориентированы апикальными вершинами вверх относительно оси a и обозначаются буквой U (от английского *up*), а три другие – вниз и обозначаются буквой D (*down*), поэтому кольца в структуре CsMgPO_4 описывается как $UUUDDD$ относительно оси a [5] в отличие от β -тридимита, в структуре которого соседние тетраэдры ориентированы в противоположных направлениях относительно оси c : $UDUDUD$ [6]. В результате перероентации тетраэдров в CsMgPO_4 происходит понижение симметрии от $P6_3/mmc$ до $Pnma$. Ранее отмечалось, что после хранения образца CsMgPO_4 при комнатной температуре на воздухе в течение нескольких суток на его дифрактограмме появлялись дополнительные рефлексы, которые исчезали после отжига при температуре выше 150°C [7]. Таким образом, представлялось важ-

ным дополнительное исследование гидролитической устойчивости этого соединения и возможных фазовых переходов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фосфат CsMgPO_4 синтезирован методом совместного осаждения солей из водных растворов. Исходными реагентами для синтеза служили реактивы марки хч: CsCl , MgO (при синтезе его предварительно растворяли в рассчитанном количестве соляной кислоты) и H_3PO_4 . Стехиометрические количества водных растворов хлоридов цезия и магния сливали при постоянном перемешивании при комнатной температуре, затем при перемешивании добавляли раствор ортофосфорной кислоты, взятый также в соответствии со стехиометрией фосфата. Реакционную смесь выпаривали при 80°C и подвергали термообработке в условиях свободного доступа воздуха при 600 и 700°C в течение 24 ч. Поэтапный нагрев чередовали с диспергированием.

Исследование проводилось комплексом методов: полнопрофильным анализом рентгенограммы порошка (метод Ритвельда), инфракрасной спектроскопией (ИК), методом генерации второй оптической гармоники (ГВГ), дифференциальным термическим анализом (ДТА).

Рентгенограммы образца при комнатной температуре получены на порошковом дифрактометре STOE-STADI MP с изогнутым $\text{Ge}(111)$ монокроматором, обеспечивающим строго монохроматическое $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), при повышенных температурах использовалась высокотемпературная камера производства STOE. Сбор данных проходил в режиме поэтапного перекрывания областей сканирования с помощью

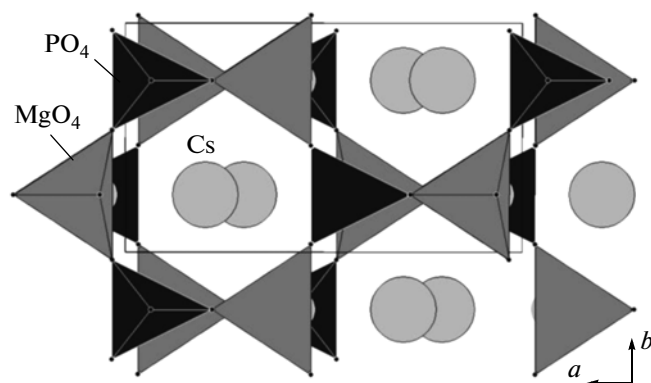


Рис. 1. Кристаллическая структура CsMgPO_4 .

позиционно чувствительного линейного детектора, угол захвата которого составлял 5° по 2θ с шириной канала 0.02° .

Тщательно растертый порошок образца, помещенный в стеклянный капилляр $d = 0.3$ мм, закреплялся на вращающейся гониометрической головке. Съемка проводилась по схеме Дебая–Шеррера. Идентифицирование фаз и предварительный расчет параметров элементарной ячейки проводились с использованием программ Match! [8] и Win^{XPow} [9]. Все расчеты по уточнению струк-

тур выполнялись с использованием программы WYRJET 3.3 [10]. Для описания формы пиков использована функция Пирсон-VII. На начальном этапе структурные модели (см. далее) были зафиксированы, а уточнялись только коэффициент приведения к абсолютной шкале, ноль счетчика, параметры элементарной ячейки, асимметрия пиков ($2\theta < 50^\circ$) и параметры ширины пиков на полувысоте при постоянном графическом моделировании фона. Дальнейшее уточнение кристаллической структуры проводилось путем постепенного добавления уточняемых параметров до стабилизации значений R -факторов в изотропном приближении тепловых колебаний атомов. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры приведены в табл. 1.

ИК-спектры пропускания записывались при комнатной температуре и при нагревании на FTIR спектрометре Bruker IFS 125 HR в диапазоне волновых чисел $4000\text{--}400$ см^{-1} с использованием стандартной методики таблетирования с KBr. Разрешение спектров составляло ~ 2 см^{-1} .

Исследование методом генерации второй гармоники лазерного излучения проводили порошковым методом на двухканальной высокочувствительной установке [11]. В качестве источника излучения использовался лазер ЛТИ-ПЧ-7 с дли-

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные экспериментов и уточнения исходной структуры CsMgPO_4 ($Pnma$) и $\text{CsMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($F43m$) при $t = 25^\circ\text{C}$ и после нагрева до 150°C

$t, ^\circ\text{C}$	25		25, через несколько суток после нагрева до 150	
Сингония, пр. гр., Z	ромбическая, $Pnma, Z = 4$	кубическая, $F43m, Z = 4$	ромбическая, $Pnma, Z = 4$	кубическая, $F43m, Z = 4$
$a, \text{Å}$	8.932(4)		8.9360(12)	
$b, \text{Å}$	5.526(3)	10.035(6)	5.526(5)	10.0266(4)
$c, \text{Å}$	9.652(3)		9.6493(13)	
$V, \text{Å}^3$	476.27(1)	1010.5(1)	476.20(21)	1008.02(1)
Интервал 2θ , град	10–100			
Число брэгговских рефлексов	277	44	287	46
Число уточняемых параметров	41		41	
R_p	3.84		3.45	
R_{wp}	5.19		4.97	
R_B	3.48	3.04	21.11	1.53
R_F	4.15	2.22	19.92	0.92
S	1.49		1.90	
DWD	1.07		0.67	
Соотношение фаз, %	59.19(32)	40.81(29)	8.57(22)	91.43(81)

Примечание. $R_{wp} = 100 \cdot [\sum w|I_o - I_b|^2 / \sum wI_o^2]^{1/2}$, где I_o и I_b – экспериментальные и вычисленные интенсивности. DWD – статистика по Дурбину–Ватсону [15].

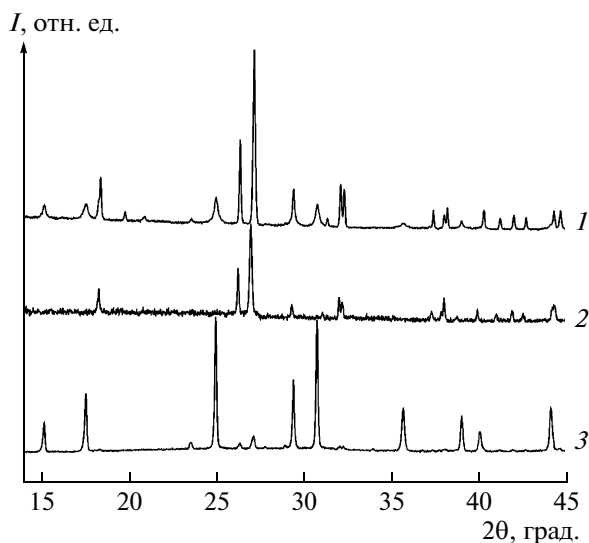


Рис. 2. Рентгенодифракционные спектры: смеси фаз CsMgPO₄ и CsMgPO₄ · 6H₂O до нагревания (1), CsMgPO₄ при 150°C (2), смеси фаз CsMgPO₄ и CsMgPO₄ · 6H₂O после нагревания (3).

ной волны 1.064 мкм, работающий в режиме модуляции добротности с частотой повторения 6.25 Гц, мощностью импульса ~0.5 МВт и длительностью ~ 12 нс. Возникающее в образце и в эталоне излучение ГВГ регистрировали в геометрии “на отражение”. В качестве эталона использовали препарат из измельченного до дисперсности 3–5 мкм кристалла α-кварца.

Дифференциально-термический анализ синтезированных образцов проводили на дериватографе Q-1500D (Венгрия) в интервале температур 25–500° С при скорости нагрева 20°С/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Рентгенограммы CsMgPO₄, полученные после хранения образца при комнатной температуре на воздухе, содержали дополнительные рефлексы (рис. 2, спектр 1). При нагревании до 150°С с выдержкой перед съемкой в течение 20 мин “лишние” рефлексы исчезали, и рентгеновский спектр полностью соответствовал CsMgPO₄ с пр. гр. *Pnma* (рис. 2, спектр 2). Исследование методом ДТА показало максимум потерь массы образца при температуре ~150°С. Кроме того, исследование методом ГВГ этого же образца показало наличие нецентросимметричной фазы в поликристаллическом порошковом образце до нагрева (сильный сигнал), постепенное уменьшение сигнала при нагревании и его исчезновение при ~150°С (т.е. появление центра инверсии) (рис. 3). Далее в течение нескольких суток происходило постепенное нарастание сигнала ГВГ. Рентгенограммы порошкового образца через несколько суток после

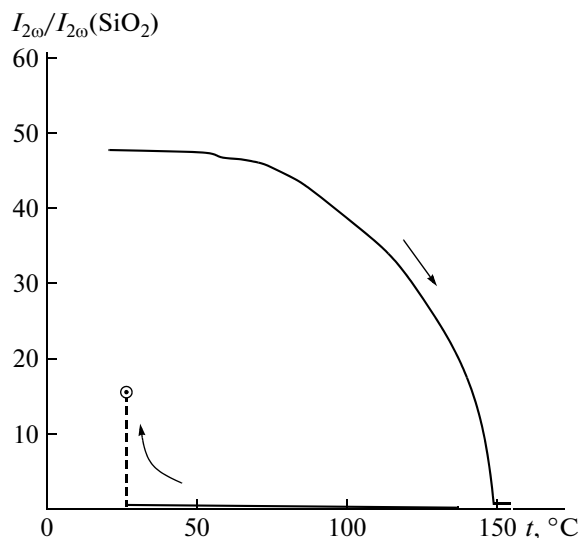


Рис. 3. Данные ГВГ смеси CsMgPO₄ и CsMgPO₄ · 6H₂O.

нагревания до 150°С и охлаждения до комнатной температуры существенно изменились (рис. 2, спектр 3). Расположение самых интенсивных рефлексов образовавшейся фазы совпадало с “лишними” пиками на первой диффрактограмме (рис. 2, спектр 1). Рентгенограмма отвечает водному цезий-магниево-фосфату CsMgPO₄ · 6H₂O с ацентричной кубической пр. гр. *F4̄3m* [12]. В этой структуре ионы Mg²⁺ октаэдрически окружены атомами кислорода (симметрия позиции *4̄3m*, рис. 4) молекул воды. В аналогичном октаэдрическом окружении находятся атомы Mg в структуре “почечного камня” минерала струвита NH₄MgPO₄ · 6H₂O (пр. гр. *Pmn2*₁) [13].

Рентгенодифракционные данные, полученные при комнатной температуре, уточнены методом Ритвельда в предположении о присутствии в образце безводного двойного фосфата Cs и Mg и названного выше кристаллогидрата. В качестве исходных моделей были приняты ромбическая структура, приведенная в [14], и кубическая фаза, описанная в [12]. В образце, полученном до нагревания (рис. 2, спектр 1), ромбическая фаза преобладала: соотношение ромбической и кубической фаз ~60 : 40 мас. %. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структур приведены в табл. 1. Рассчитанный (сплошная линия) и экспериментальный (звездочки) рентгенодифракционные спектры представлены на рис. 5. Аналогично уточнена структура по рентгенодифракционным данным, зафиксированным через несколько суток после нагрева и охлаждения образца (рис. 2, спектр 3). В этом случае выявлено существенное преоблада-

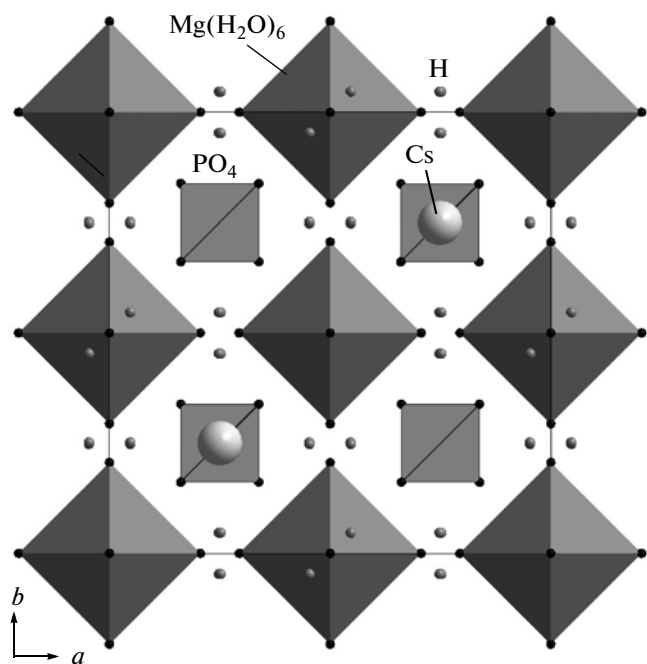


Рис. 4. Кристаллическая структура $\text{CsMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

ние кубического кристаллогидрата. Его содержание оценено как ~ 91.5 мас. % (табл. 1). И в том, и в другом спектрах присутствовали дополнительные пики со слабой интенсивностью, которые идентифицированы как пики дигидроортофосфата цезия CsH_2PO_4 (JCPDS 77-0377).

Данные температурных исследований цезий-магниевого фосфата методом ИК-спектроскопии подтверждают ранее сделанные выводы (рис. 6).

В колебательном спектре изолированного иона PO_4^{3-} с симметрией $T_d(\bar{4}3m)$ возможно появление четырех полос: полностью симметричного колебания A_1 (ν_1 – валентного симметричного колебания), вырожденного колебания E (ν_2 – деформационного симметричного) и двух трижды вырожденных колебаний F_2 (ν_3 и ν_4 – валентного асимметричного и деформационного асимметричного колебания соответственно) (табл. 2). Для кристаллогидрата $\text{CsMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с пр. гр. $F\bar{4}3m$ и позиционной симметрией тетраэдров PO_4^{3-} также $T_d(\bar{4}3m)$ фактор-групповой анализ колебаний предсказывает появление в ИК-спектре только

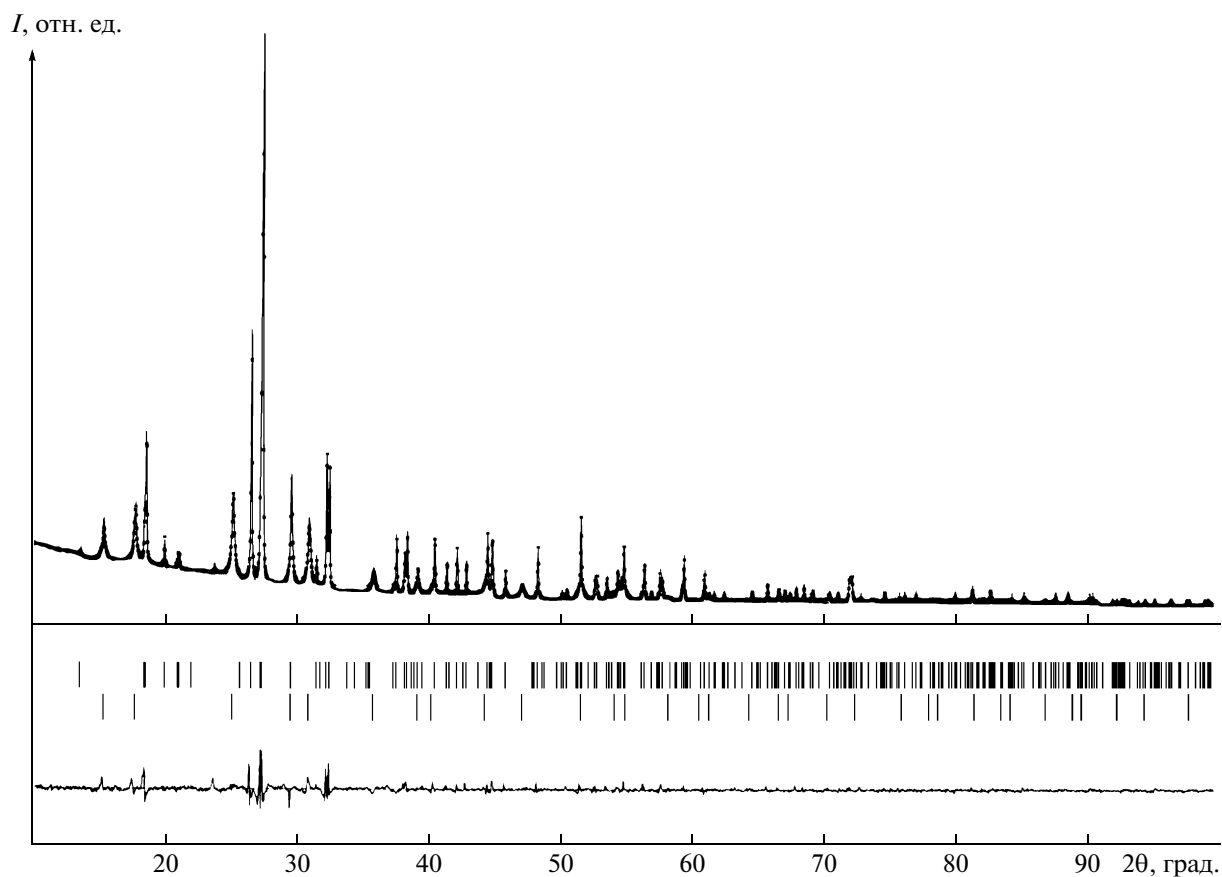


Рис. 5. Рентгенодифракционный спектр смеси CsMgPO_4 и $\text{CsMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: звездочки – теоретический спектр, сплошная линия – экспериментальный спектр.

двух полос колебаний: ν_3 (992 см⁻¹) и ν_4 (599 см⁻¹) (рис. 6, кривая 1).

В структуре безводного фосфата CsMgPO₄ атомы фосфора и магния располагаются на зеркальных плоскостях *m* (позиционная симметрия *C_s*). При этом становится активным колебание ν_1 (*A'*) и полностью снимается вырождение колебаний ν_2 (*A' + A''*), а также ν_3 и ν_4 (*2A'' + A''*). Переход от позиционной симметрии тетраэдра *C_s* к представлениям фактор-группы *D_{2h}* пр. гр. *Pnma* приведен в табл. 2. В ИК-спектре ромбического тридимитоподобного фосфата фактор-групповой анализ предсказывает появление двух полос ν_1 : *B_{1u} + B_{3u}*, трех полос ν_2 : *B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}*, и по пять полос ν_3 и ν_4 колебаний: *2B_{1u} + B_{2u} + 2B_{3u}*.

На рис. 6 кривой 2 представлен ИК-спектр безводного CsMgPO₄ с небольшой примесью кристаллогидрата. Образец был прогрет с КВг в течение 20 мин при температуре 200°C перед прессованием таблетки. Широкая интенсивная полоса 1079 см⁻¹ с плечами на ее фоне 1149, 1043, 1018 см⁻¹ отнесена к асимметричным валентным колебаниям ν_3 , пять полос в области 631–537 см⁻¹ — к асимметричным деформационным колебаниям ν_4 , а полоса 455 см⁻¹ — к деформационным симметричным колебаниям ν_2 фосфат-иона.

В спектре кубического кристаллогидрата (рис. 6, кривая 1) помимо двух узких полос ν_3 (992 см⁻¹) и ν_4 (599 см⁻¹) колебаний иона PO₄³⁻ имеется еще одна более низкочастотная полоса 414 см⁻¹, отвечающая трансляционным (поступательным) движениям Mg²⁺ (*F₂*). Две более широкие полосы в средней части спектра 912 и 826 см⁻¹ могут быть отнесены к вращениям (либрациям) молекул воды [16, 17]. ИК-спектр в области валентных асимметричных колебаний H₂O представлен на рис. 7. Низкие значения максимумов

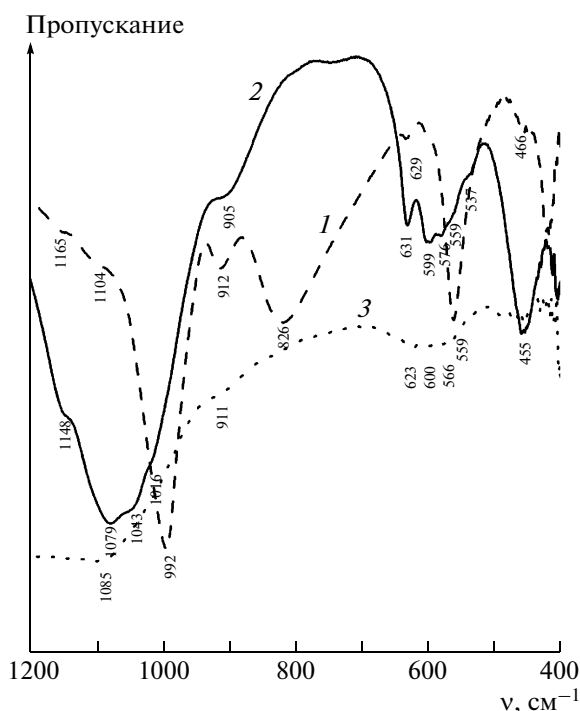


Рис. 6. Инфракрасные спектры: CsMgPO₄ · 6H₂O с небольшой примесью CsMgPO₄ (1); CsMgPO₄ с небольшой примесью CsMgPO₄ · 6H₂O (2); CsMgPO₄ при 150°C (3).

поглощения в спектре (~3200–2900 см⁻¹), согласно [18], свидетельствуют о сильных водородных связях в структуре кристаллогидрата. Расстояние *d(D...A)* из спектроскопических данных можно оценить как 2.6–2.7 Å, что согласуется со структурными данными. Имеющиеся на фоне простой спектральной картины кубического кристаллогидрата плечи, совпадающие по частотам с полосами безводного ромбического фосфата, свиде-

Таблица 2. Внутренние колебания тетраэдрических ионов PO₄³⁻ в колебательных спектрах CsMgPO₄ · 6H₂O (пр. гр. *F_{43m}*, фактор-группа *T_d*) и CsMgPO₄ (пр. гр. *Pnma*, фактор-группа *D_{2h}*)

Колебания ионов PO ₄ ³⁻	Симметрия свободного иона <i>T_d</i> *	Позиционная симметрия <i>C_s</i>	Фактор-группа кристалла <i>D_{2h}</i>
ν_1	<i>A₁</i>	<i>A'</i>	<i>A_g</i> (КР) + <i>B_{2g}</i> (КР) + <i>B_{1u}</i> (ИК) + <i>B_{3u}</i> (ИК)
ν_2	<i>E</i>	<i>A' + A''</i>	<i>A_g</i> (КР) + <i>A_u</i> + <i>B_{1g}</i> (КР) + <i>B_{2g}</i> (КР) + <i>B_{3g}</i> (КР) + <i>B_{1u}</i> (ИК) + <i>B_{2u}</i> (ИК) + <i>B_{3u}</i> (ИК)
ν_3, ν_4	<i>F₂</i>	<i>2A' + A''</i>	<i>2A_g</i> (КР) + <i>A_u</i> + <i>B_{1g}</i> (КР) + <i>2B_{2g}</i> (КР) + <i>B_{3g}</i> (КР) + <i>2B_{1u}</i> (ИК) + <i>B_{2u}</i> (ИК) + <i>2B_{3u}</i> (ИК)

Примечание: КР — колебания, активные в спектрах комбинационного рассеяния; ИК — колебания, активные в инфракрасных спектрах.

* Позиционная симметрия фосфатного иона PO₄³⁻ и фактор-группа кристаллогидрата CsMgPO₄ · 6H₂O — *T_d*, т.е. такая же, как симметрия свободного иона PO₄³⁻. Характер колебаний фосфатного иона остается неизменным.

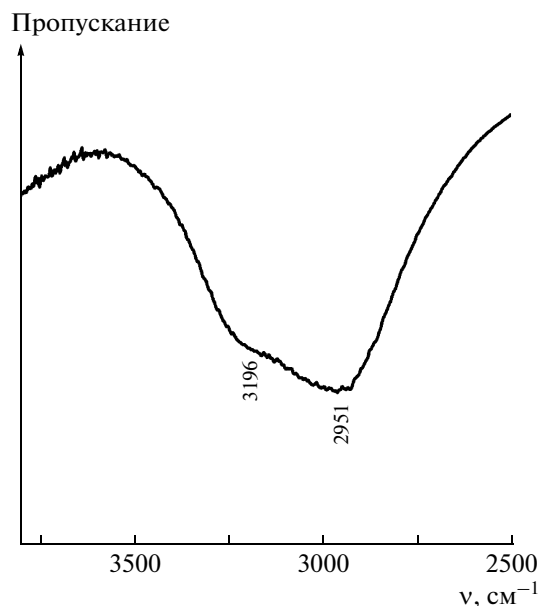


Рис. 7. ИК-спектр $\text{CsMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в области валентных колебаний молекул воды.

тельствуют о присутствии в образце небольшого количества последнего.

Спектр, показанный на рис. 6 кривой 3, характеризуется большим рассеянием, но все-таки является показательным. Этот спектр пропускания получен от нагретой *in situ* таблетки, содержащей преимущественно кристаллогидрат. При нагревании внутри спектрометра FTIR до 150°C кристаллогидрат $\text{CsMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ “теряет” молекулы воды, что приводит к разрушению таблетки: она становится мутной и пористой. Тем не менее четко виден сдвиг основного максимума поглощения колебаний ν_3 ионов PO_4^{3-} от ~ 990 к ~ 1080 cm^{-1} , а также изменения в области деформационных колебаний ионов PO_4^{3-} 630 – 530 cm^{-1} , свидетельствующие о переходе кристаллогидрата $\text{CsMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в безводный двойной ортофосфат CsMgPO_4 с ромбической структурой.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наиболее полно тридимитоподобные фосфаты с расположением тетраэдров в гексагональных кольцах $UUUDDD$ изучены на примере CsZnPO_4 [14]. Для этого фосфата были установлены фазовые переходы второго рода: при комнатной температуре устойчива структура с пр. гр. $P2_1/a$, при температуре 260°C происходит переход в пр. гр. $Pn2_1a$ и далее при температуре 310°C — в пр. гр. $Pnma$. Аналогичные переходы установлены для CsCoPO_4 [19]. CsMnPO_4 кристаллизуется в единственной пр. гр. $Pn2_1a$ [20]. О кристаллизации CsMgPO_4 в ромбической пр. гр. $Pnma$ долгое вре-

мя существовало лишь сообщение [21]. Сравнительно недавно опубликована его структура [4].

Как показали исследования, ромбическая фаза CsMgPO_4 при комнатной температуре является неустойчивой и, поглощая воду из воздуха, переходит в кубический кристаллогидрат $\text{CsMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Фаза с пр. гр. $Pnma$ становится устойчивой выше 150°C при потере образцом воды. При последующем охлаждении и пребывании на воздухе в течение нескольких суток она практически полностью переходит в кристаллогидрат.

Несмотря на близость ионных радиусов Mg и Zn, их способность образовывать тетраэдрические комплексы с кислородом различна. Координационное число (КЧ) катионов определяется, в том числе, типом гибридизации валентных орбиталей. Zn обладает ярко выраженной тенденцией к sp^3 -гибридизации и, как следствие, к ковалентной связи при КЧ 4 (сфалерит, вюрцит, цинкит и др.). Для Mg^{2+} более характерна ионная связь с кислородом. В природных окислах, оксоосолях КЧ Mg^{2+} 4 довольно редко, хотя и известно (шпинелиды, отличающиеся смешанным ионно-ковалентным характером связи). Как в минералах, так и в химических соединениях изоморфизм Mg и Zn проявляется редко и является ограниченным [22]. Поэтому не удивительно, что в тридимитоподобных фосфатах Zn и Mg ведут себя по-разному. Zn охотно входит в тетраэдрические кислородные позиции. Mg стремится получить октаэдрическое окружение, состоящее в случае кристаллогидрата $\text{CsMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ из молекул воды. В этой структуре и анионы PO_4^{3-} , и комплексные катионы $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ занимают позиции с очень высокой симметрией $\bar{4}3m$ (T_d). Октаэдрические катионы $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ тетраэдрически окружены четырьмя анионами PO_4^{3-} , благодаря чему образуется сфалеритоподобная структура с октаэдрическими катионами и анионами PO_4^{3-} в позициях Zn и S соответственно [12].

Переход из кубической структуры кристаллогидрата $\text{CsMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в структуру тридимитоподобного ромбического фосфата CsMgPO_4 происходит по типу фазового перехода первого рода, сопровождающегося дегидратацией образца. Для него характерен температурный гистерезис, который вызван процессом зародышеобразования новой фазы. При этом переходе наблюдается экзотермический эффект. Обратный переход из метастабильной фазы в равновесную происходит очень медленно. В структуре тридимитоподобного фосфата CsMgPO_4 тетраэдры PO_4^{3-} тетраэдрически окружены тетраэдрами MgO_4 (рис. 1). В этом проявляется некоторое подобие со структурой кристаллогидрата, в котором тетраэдры PO_4^{3-} тет-

раздирчески окружены октаэдрами [Mg(H₂O)₆]²⁺. Тетраэдры образуют шестичленные кольца, в каналах которых располагаются крупные атомы Cs. Такое строение предполагает возможность в кристалле ионной проводимости.

Авторы выражают благодарность Л.П. Огородовой за проведение дифференциально-термического анализа образцов фосфатов.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МК-1638.2012.5 и Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 11-03-00032, 11-03-90739).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Clavier N., Podor N., Dacheux N. // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. V. 31. P. 941.
2. Asabina E.A., Zaripov A.R., Pet'kov V.I. et al. // J. Chem. Thermodynamics. 2008. V. 40. P. 653.
3. Зарипов А.Р., Слюнчев О.М., Орлова В.А. и др. // Вопросы радиационной безопасности. 2006. № 2. С. 18.
4. Strutinska N.Yu., Zatonvsky I.V., Baumer V.N., Slobodyanik N.S. // Acta Cryst. E. 2009. V. 65. P. i58.
5. Wallez G., Lucas F., Souron J.-P., Quarton M. // Mater. Res. Bull. 1999. V. 34. P. 1251.
6. Gibbs R.E. // Proc. Roy. Soc. London. A. 1926. V. 113. № 764. P. 351.
7. Петьков В.И., Корчёмкин И.В., Асабина Е.А. и др. // Журн. неорганической химии. 2012. В печати.
8. Match! Phase Identification from Powder Diffraction // Crystal Impact. 2003–2009. www.crystalimpact.com
9. WinX^{Pow} Software // STOE & CIE GmbH 2002.
10. Schneider J. // IUCr. Int. Workshop on the Rietveld method. 1989. Petten. P. 71.
11. Stefanovich S.Yu. // Proc. Eur. Conference on Lasers and Electro-Optics (OLEO-Europe 94). Amsterdam, 1994. P. 249.
12. Massa W., Yakubovich O.V., Dimitrova O.V. // Acta Cryst. C. 2003. V. 59. P. i83.
13. Ferraris G., Fuess H., Joswig W. // Acta Cryst. B. 1986. V. 42. P. 253.
14. Blum D., Peuzin J.C., Henry J.Y. // Ferroelectrics. 1984. V. 61. P. 265.
15. Hill R. J., Flack H. D. // J. Appl. Cryst. 1987. V. 20. P. 356.
16. Farmer V.C. // Infrared spectra of minerals. Mineral soc. London. 1974. P. 515.
17. Stefov V., Cahil A., Šoptrajanov B. et al. // J. Mol. Struct. 2009. V. 924–926. P. 100.
18. Libowitzky E. // Monatsh. Chem. 1999. B. 130. S. 1047.
19. Kawaji H., Ishihara Y., Nidaira A. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2008. V. 92. № 2. P. 451.
20. Yakubovich O.V., Simonov M.A., Mel'nikov O.K. // Z. Kristallogr. 1990. B. 35. S. 42.
21. Rakotomahanina Ralaisoa E.L. Thesis. University of Grenoble France, 1972.
22. Белов Н.В., Годовиков А.А., Бакакин В.В. Очерки по теоретической минералогии. М.: Наука. 1982. 207 с.