

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.21.66.73.431:548.736

ИТТРИЙ БАРИЙ ГЕПТАОКСОКОБАЛЬТАТ  $YBaCo_4O_{7+\delta}$ :  
УТОЧНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА

© 2013 г. Н. В. Подберезская, А. И. Смоленцев, Л. П. Козеева, М. Ю. Каменева, А. Н. Лавров

Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск

E-mail: podberesz@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 26.04.2012 г.

Проведено уточнение параметров кристаллической структуры соединения  $YBaCo_4O_7$ . Экспериментальный материал (3917 измеренных, 469 независимых  $I_{hkl}$ , 420 наблюдаемых [ $I > 2\sigma(I)$ ]) получен на автоматическом дифрактометре Bruker X8APEX с CCD-детектором (MoK $\alpha$ , графитовый монохроматор,  $\theta_{\max} = 33.09^\circ$ , пр. гр.  $R\bar{6}_3mc$ ,  $a = 6.3058(4)$ ,  $c = 10.2442(7)$  Å,  $V = 352.77$  Å $^3$ ,  $Z = 2$ ,  $d_{\text{выч}} = 5.404$  г/см $^3$ ,  $R_1 = 0.0183$  для 420 наблюдаемых отражений и 0.0216 для всех независимых). Уточнение факторов занятости позиций показывает, что в пределах трех стандартных отклонений они соответствуют стандартным значениям для каждой из позиций пространственной группы, т.е. целочисленному соотношению элементов в формуле соединения Y:Ba:Co:O = 1:1:4:7 и отсутствию примеси алюминия в кристалле.

DOI: 10.7868/S0023476113040152

## ВВЕДЕНИЕ

Целый ряд необычных физических свойств сложных оксидов кобальта, связанных с уникальной способностью ионов кобальта изменять как степень окисления, так и свое спиновое состояние [1], обусловил активный поиск их новых структурных типов. В [2] было получено новое соединение в моно- и поликристаллической форме состава  $YBaCo_4O_7$  (Y114), структура которого в отличие от ранее исследованных оксидов кобальта содержит чередующиеся слои  $CoO_4$  тетраэдров с треугольной решеткой и решеткой Кагомэ. Особый интерес вызвали магнитные свойства соединения, поскольку полная фрустрация антиферромагнитного взаимодействия в треугольной и Кагомэ решетках может приводить к необычным магнитным состояниям [2–6]. Исследования соединений  $LnBaCo_4O_7$  были продолжены [2–12], к настоящему времени синтезировано и в разной степени исследовано уже несколько десятков соединений состава 1:1:4:7 с разными Ln-элементами и различными комбинациями замещений в позициях редкоземельных элементов и кобальта. Дополнительный импульс исследованиям придало обнаружение уникальной способности этих соединений к поглощению и выделению кислорода – данные оксиды могут поглощать и отдавать до 1.5 формульных единиц кислорода при относительно низкой температуре (300–400°C) [7–10].

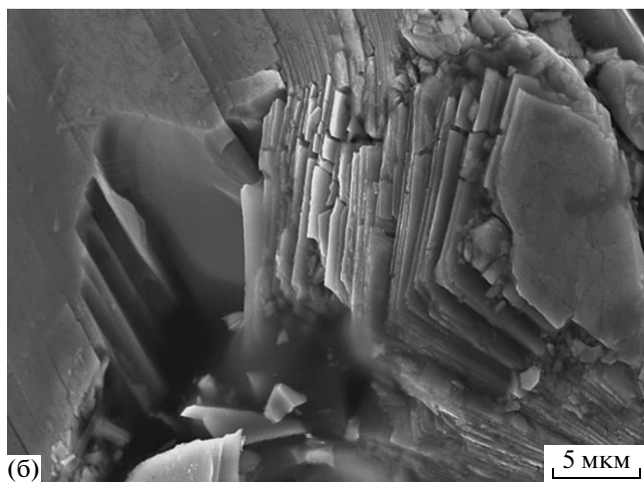
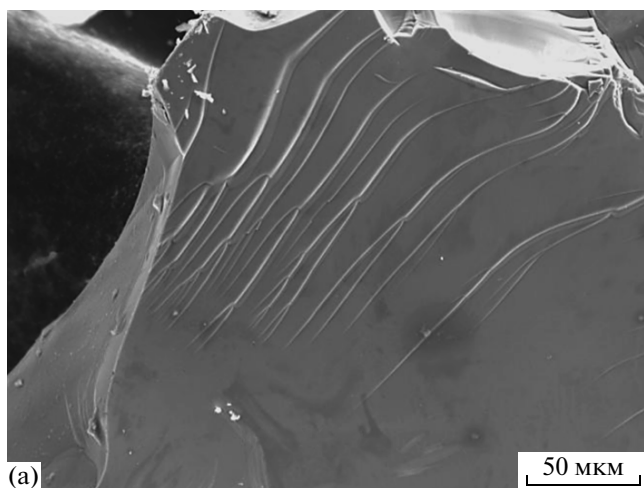
Наибольшее количество работ выполнено для соединения  $Ln = Y$  (табл. 1) в основном на керамических образцах, уточнение структурных параметров осуществлялось методом полнопрофиль-

ного анализа. Структурные исследования на монокристаллах остаются единичными. В большинстве работ выращивание кристаллов проводят в алундовых тиглях, а это неизменно сопровождается частичным замещением атомов кобальта атомами алюминия [5], т.е. в настоящее время практически отсутствуют структурные данные для монокристаллов, не содержащих примеси алюминия. В этой связи цель настоящей работы состояла в получении “чистых” в позициях кобальта кристаллов, уточнении их структуры и состава методом рентгеноструктурного анализа (РСА). В [12] были получены монокристаллы состава  $YBaCo_{3.26}Al_{0.74}O_{7+\delta}$ . Установлено, что Al попадает в обе позиции, занимаемые атомами Co, но предпочитает позицию в слое Кагомэ. Показано, что после насыщения кислородом кристаллы сохраняют симметрию и тип структуры, и высказано предположение, что примесь алюминия приводит к укреплению структурного тетраэдрического каркаса и уменьшению диапазона изменений кислородного состава. Полученные результаты вполне согласуются с [5] и дополняют данные этой работы, в которой авторы проводили целенаправленное допирование кристаллов 114Y алюминием до соотношения Co:Al = 3:1. Дальнейшая задача – исследование методом РСА структурных изменений, происходящих после насыщения кислородом кристаллов без алюминия. На данный момент имеется единственное экспериментальное определение структуры керамического образца  $YBaCo_4O_{8.1}$  [11], осуществленное по данным нейтронного и синхротронного излучения.

**Таблица 1.** Кристаллографические характеристики исследованных соединений состава 1 : 1 : 4 : 7 системы Y–Ba–Co–O

Состав Ln : Ba : Co : O, пр. гр.	Параметры элементарных ячеек, Å, град			$V$ $Z; d_x$ R-фактор	Литература*
	$a/\alpha$	$b/\beta$	$c/\gamma$		
1 : 1 : 4 : 7 + $\delta$ ; $\delta = 0$ ; $P6_3mc$	6.2907		10.2691 120	351.93 2; 5.41 0.0274	#95745 [2]
1 : 1 : 4 : 7 + $\delta$ ; $\delta = 0$ $P6_3mc$ $T = 100$ K	6.2922(4)		10.2040(7)	349.87 2; 5.45 0.04685	#95746 [2]
1 : 1 : 4 : 7 + $\delta$ ; $\delta = 0$ $P6_3mc$ $T = 10$ K	6.2916(7)		10.2006(6)	349.69 2; 5.45 0.05	#95747 [2]
1 : 1 : 4 : 7 + $\delta$ ; $\delta = 1.1$ ; $Pbc2_1$ $T = 300$ K	12.790(3)	10.845(2)	10.149(2)	1407.74 8; 5.56 0.0243	#245821 [11]
Y : Ba : (Co, Al) : O 1 : 1 : (3 + 1) : 7 + $\delta$ ; $\delta = 0$ ; $P6_3mc$	6.28098(3)		10.21200(5) 120	348.9 2, 5.1577 0.0716	[5]

\* Приведены номера документов в ICSD – Inorganic Crystal Structure Data (версия 1.7.1.2010-2). Fachinformations Zentrum, Karlsruhe, Germany (<http://fizkarlsruhe.de>).



**Рис. 1.** Внешний вид (а) и слоистое строение (б) кристалла  $YBaCo_4O_7$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Выращивание кристаллов.** Чтобы избежать загрязнения кристаллов 114Y алюминием, поступающим в расплав вследствие взаимодействия с материалом контейнера, была проведена кристаллизация в тиглях из оксида циркония. В свое время использование  $ZrO_2$ -тиглей при выращивании кристаллов высокотемпературных сверхпроводников из расплавов родственных систем  $Ln_2O_3$ –BaO–CuO позволило существенно уменьшить количество структурных примесей [13]. Условия проведения эксперимента по выращиванию кристаллов 114Y из  $ZrO_2$ -тиглей (исходный состав, температурно-временной режим) аналогичны использованному при выращивании в алундовых тиглях [12]. Отметим, что процесс кристаллизации проходит, по-видимому, так же, как в алундовых тиглях, но при этом количество и размеры полученных кристаллов заметно меньше. Конечный продукт кристаллизации представляет собой затвердевший расплав, на поверхности которого расположены блестящие, не полностью ограниченные кристаллы 114Y размером до 1 мм (рис. 1), которые извлекали механически. Несмотря на то что взаимодействие расплава реакционной смеси с материалом тигля имеет место, полученные кристаллы по данным сканирующей электронной микроскопии (электронный микроскоп JSM-6460LV (JEOL) с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy-350 (Oxford Instruments)) не содержат циркония. Попадающий в расплав в результате коррозии тигля цирконий образует фазу  $BaZrO_3$ , что, по-видимому,

**Таблица 2.** Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента  $YBaCo_4O_7$ 

<i>M</i>	573.97
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Гексагональная, <i>P6<sub>3</sub>mc</i> , 2
<i>a</i> , <i>c</i> , Å	6.3058(4), 10.2442(7)
$\gamma$ , град	120
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	352.77(4)
<i>D<sub>x</sub></i> , г/см <sup>3</sup>	5.404
Излучение; $\lambda$ , Å	MoK $\alpha$ ; 0.71073
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	22.801
<i>T</i> , К	296(2)
Размер кристалла, мм	0.15 × 0.10 × 0.05
Дифрактометр	Bruker X8APEX
Тип сканирования	$\varphi$ , $\omega$
Учет поглощения	полуэмпирический
$\theta_{\max}$ , град	33.09
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	$-8 \leq h \leq 9$ , $-9 \leq k \leq 8$ , $-9 \leq l \leq 15$
Число отражений: измеренных/независимых ( <i>N</i> <sub>1</sub> ), <i>R<sub>int</sub></i> /с $I > 2\sigma(I)$ ( <i>N</i> <sub>2</sub> )	39 172/469, 0.0398/420
Метод уточнения	МНК по $F^2$
Весовая схема	$1/[\sigma^2(F^2) + (0.0098P)^2]$ , $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Число параметров	32
Учет экстинкции, коэффициент	учитывалась, 0.0148(8)
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> по <i>N</i> <sub>1</sub>	0.0216, 0.0366
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> по <i>N</i> <sub>2</sub>	0.0183, 0.0359
<i>S</i>	1.035
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$	-0.620/0.851

препятствует большему выходу кристаллов с размерами, пригодными для исследования физических свойств. Для структурных исследований полученные кристаллы оказались вполне приемлемыми.

**Уточнение структуры.** Монокристалл для РСА отобран из мелкой фракции кристаллов. Экспериментальный материал для проведения РСА получен при комнатной температуре на автоматическом дифрактометре Bruker X8APEX с CCD-детектором (3917 измеренных, 469 независимых  $I_{hkl}$ ,

420 наблюдаемых [ $I > 2\sigma(I)$ ]). Отражения (полная сфера обратного пространства) измерены на MoK $\alpha$ -излучении (графитовый монохроматор) до  $\theta_{\max}$  33.09° и проиндексированы в гексагональной элементарной ячейке (пр. гр. *P6<sub>3</sub>mc*). Сбор данных проведен при поворотах кристалла на 0.5° по  $\varphi$  (время экспозиции 50 с/фрейм) с последующим интегрированием интенсивностей отражений. О качестве кристалла свидетельствует значение *R<sub>int</sub>* усреднения интенсивностей эквивалентных рефлексов, значения которых учтены при введении эмпирической поправки на поглощение по программе SADABS [14]. Структура уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех атомов по комплексу программ SHELX97 [15]. Набор данных, характеризующих эксперимент и результат уточнения, приведен в табл. 2.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве исходных данных для процедуры уточнения взяты координаты атомов соединения 114Lu [16]. В изотропном варианте уточнения получены значения *R*-факторов 0.0761 и 0.0830 для 420 наблюдаемых и 469 независимых отражений соответственно. При этом фактор абсолютности структуры (FLACK-параметр) близок к единице (0.7947), что указывает на необходимость инверсии координат атомов. После выполнения этой процедуры при том же (изотропном) варианте уточнения значения *R*<sub>1</sub> снизились до 0.0354 и 0.0388. На следующем этапе в изотропном варианте проведено уточнение факторов занятости позиций (**ФЗП**) тяжелых атомов при фиксированных тепловых параметрах. Получены значения **ФЗП** Y, Ba, Co(1) и Co(2) 0.158(4), 0.160(4), 0.160(4) и 0.481(10) соответственно. Фактически это означает, что в пределах 2–3 $\sigma$  они совпадают с табличными значениями [17] для позиций соответствующей кратности пр. гр. *P6<sub>3</sub>mc*, и состав кристалла соответствует формуле  $YBaCo_4O_7$ . При этом оба значения *R*<sub>1</sub> снизились только на 0.002. При дальнейшем переходе к анизотропному уточнению для всех атомов произошло снижение значений *R*<sub>1</sub> до 0.0183/0.0217 для наблюдаемых/независимых отражений соответственно. На

**Таблица 3.** Координаты атомов и значения эквивалентных тепловых параметров в структуре  $YBaCo_4O_7$ 

	Y	Ba	Co1	Co2	O1	O2	O3
	2 <i>b</i>	2 <i>b</i>	2 <i>a</i>	6 <i>c</i>	6 <i>c</i>	2 <i>a</i>	6 <i>c</i>
<i>x</i>	0.3333	0.3333	1.0	0.82906(3)	0.4996(4)	1.0	0.8369(2)
<i>y</i>	0.6667	0.6667	1.0	0.17094(3)	0.5004(4)	1.0	0.1631(2)
<i>z</i>	0.12667(5)	0.49934(3)	0.55874(11)	0.31259(7)	0.2508(5)	0.7482(4)	0.5003(3)
<i>U<sub>экр</sub></i>	0.00957(14)	0.02080(15)	0.00961(15)	0.01006(11)	0.0414(11)	0.0096(8)	0.0381(11)

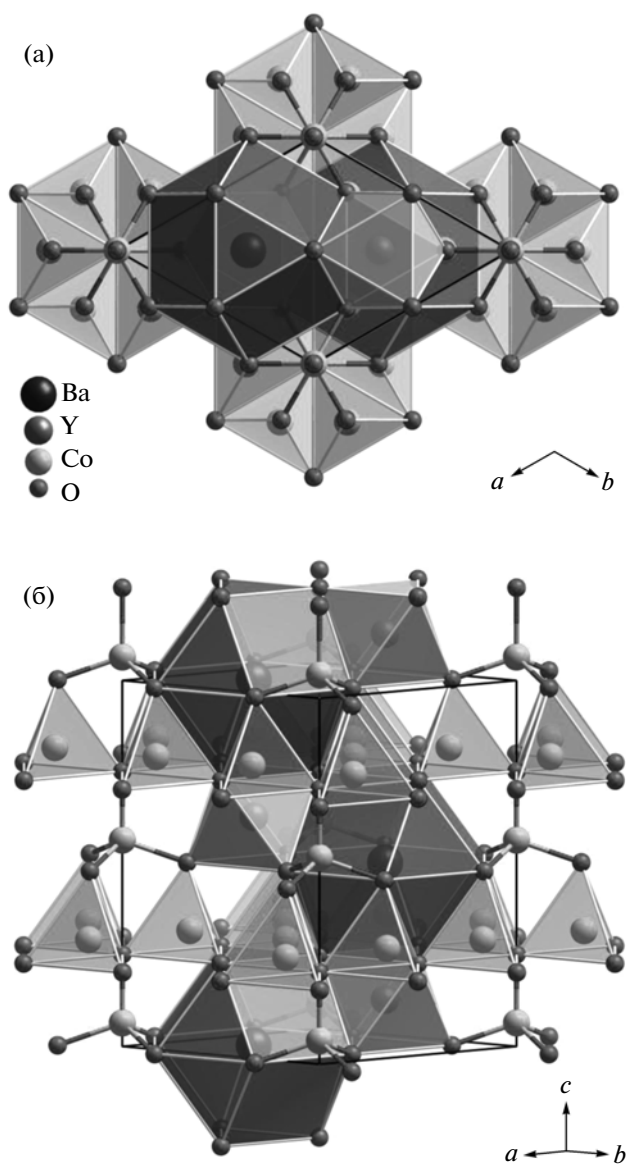
**Таблица 4.** Основные межатомные расстояния ( $d$ , Å) для  $YBaCo_4O_{7+\delta}$

Связь	$d$ , Å	Связь	$d$ , Å
Y(1)–O(1)	2.216(4)	Y(1)–Ba(1)	3.8177(6)
Y(1)–O(3)	2.265(3)	Y(1)–Ba(1)	3.8672(3) 3.8673(3)
Ba(1)–O(1)	3.127(5) 3.128(5)	Co(1)–Ba(1)	3.6911(3) 3.6912(5)
Ba(1)–O(3)	3.1531(2) 3.1532(2)	Co(2)–Ba(1)	3.6666(8) 3.6882(5)
Co(1)–O(3)	1.879(3)	O(2)–Co(2)	1.801(15)
Co(1)–O(2)	1.941(5)	O(2)–Co(2)	1.9802(15)
O(1)–Co(2)	1.908(2)	O(3)–Co(1)	1.879(3)
O(1)–Ba(1)	3.157(5)	O(3)–Y(1)	2.265(3)
Co(2)–O(1)	1.908(2)	O(3)–Ba(1)	3.1531(2) 3.1532(2)
Co(2)–O(3)	1.925(3)		
Co(2)–O2	1.980(2)		

этом этапе процедура уточнения ФЗП ничего не изменила. Координаты атомов, значения тепловых изотропных и коэффициентов анизотропных факторов приведены в табл. 3. Основные межатомные расстояния даны в табл. 4. Общий вид структуры показан на рис. 2.

Электронейтральность соединения обеспечивается переменной степенью окисления атомов кобальта в полной по составу элементарной ячейке ( $Z=2$ )  $Y_2^{3+}Ba_2^{2+}Co_6^{2+}Co_2^{3+}O_{14}^{2-}$  при условии разделения зарядов для атомов Co(2) и Co(1) на 2+ и 3+ в позициях 6-кратной и 2-кратной соответственно. Это подтверждают и величины межатомных расстояний Co–O: для Co(1) они существенно короче (табл. 3) [17]. Описание структуры неоднозначно: в [2, 3, 5] ее относят к структурному типу свденборгита – минерала состава  $NaSbBe_4O_7$  [18–20], в то же время ее можно описать и в структурном типе вюртцита, разложив на слои, перпендикулярные оси  $c$ , укладка которых определяется законом плотнейшей четырехслойной упаковки типа  $ABA'C$ , причем каждые два последовательных слоя ( $AB$  и  $A'C$ ) представляют собой пакеты вюртцитового типа  $B4$  [21], развернутые на  $60^\circ$  друг относительно друга. Отличие от структурного типа вюртцита в том, что слои  $B$  и  $C$  гетероатомны: атомы O(3) основания  $Co(2)O_4$ -тетраэдра образуют связанные общими вершинами гексагоны, центрированные атомами Ba на уровнях  $z \approx 0$  или 0.5. Слои  $A$  образованы атомами кислорода O(1) и O(2) на уровнях  $z \approx 0.25$  и 0.75, создающими практически правильные тригонные сетки с расстояниями O...O в сетке, близкими к  $1/2a$  и  $1/2b$  и межслоевым расстояниям  $\approx 1/2c$ . Так образуется гексагональная псевдоячейка. Однако реальное удвоение каждого из периодов обусловлено гетероатомностью слоев  $B$  и  $C$ .

В целом наблюдается структура каркасного типа, основу которой определяет ажурный каркас из  $CoO_4$ -тетраэдров, связанных вершинами. Взаимная ориентация слоев  $ABA'$  друг относительно друга задает антикубооктаэдрическую форму полиэдра атома Ba. Октаэдрические полости плотнейшей упаковки занимают атомы Y на уровнях  $z \approx 1/8, 5/8$ . Связанные общими гранями полиэдры Ba и Y также образуют ажурный каркас. Существование двух взаимопроникающих каркасов обеспечивается специфической (линейной) ориентацией ребер  $CoO_4$ -тетраэдров с образованием *бантической* конфигурации, определяемой необходимостью компенсации зарядов [22]. Геометрическая соразмерность таких структурных фрагмен-



**Рис. 2.** Общий вид структуры кристалла в проекциях на плоскость (001) (а) и вдоль направления  $[110]$  (б).

тов, как основания трех  $\text{CoO}_4$ -тетраэдров в одной плоскости и гексагонов, центрированных атомами Ba, и позволяет создать псевдодвуртцитовый двухпакетный мотив, включающий в себя катион-анионные слои (рис. 2б), в котором существуют каналы треугольного сечения. Размер сечения каналов не превышает  $4 \text{ \AA}$  и определяется длинами боковых ребер  $\text{CoO}_4$ -тетраэдров, расстояниями  $\text{O}(3)\dots\text{O}(3)'$  между основаниями одноуровневых атомов (трансляционных вдоль  $[010]$ )  $\text{Co}(1)\text{O}_4$ -тетраэдров и  $\text{O}(1)'\dots\text{O}(3)'$  – атомами разных уровней по  $z$  (0.25 и 0.50 соответственно), представляющими собой общие вершины полиэдров  $\text{Co}(2)$ , Ba и Y.

Исследованный монокристалл совместно с другими кристаллами был подвержен процедуре насыщения кислородом, описанной в [12], и проведено его исследование методом РСА. Предварительные результаты свидетельствуют об изменении симметрии и параметров решетки аналогично данным, полученным для поликристаллических образцов [11], т.е. изменении гексагональной симметрии на ромбическую. Параметры элементарной ячейки  $a = 10.955(2)$ ,  $b = 12.702(2)$ ,  $c = 10.1101(18) \text{ \AA}$ ,  $V = 1406.8(4) \text{ \AA}^3$ , пр. гр.  $Pca2_1$ . Связь ромбической и гексагональной ячеек  $a_p \sim a_r \sqrt{3/2}$ ,  $b_p \sim 2a_r$ ,  $c_p \sim c_r$ . На стадии изотропного уточнения значения  $R$ -факторов составили 0.1351 для 3548 наблюдаемых и 0.1453 для 3997 независимых отражений. Сравнение с параметрами керамического образца  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{8.1}$ , исследованного в [11] ( $a = 12.790$ ,  $b = 10.845$ ,  $c = 10.149$ , пр. гр.  $Pbc2_1$ ), свидетельствует о том, что содержание кислорода в данном случае несколько выше. Экспериментальный материал сложный. Есть данные для увеличения параметра  $b_p$  в 3 или 5 раз в сравнении с гексагональной ячейкой. Кроме того, монокристалльные отражения, соответствующие пр. гр.  $Pca2_1$  с увеличенным периодом  $b_p$ , наложены на практически непрерывные кольца пока неясной природы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены чистые монокристаллы  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  без примеси материала контейнера. Проведено уточнение параметров кристаллической структуры кристалла при  $\delta = 0$ , позиций атомов и состава (пр. гр.  $P6_3mc$ ,  $a = 6.3058(4)$ ,  $c = 10.2442(7) \text{ \AA}$ ,  $V = 352.77 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $d_{\text{выч}} = 5.404 \text{ г/см}^3$ ,  $R_1 = 0.0183$ ). Показано, что структура этого кристалла инвертирована в сравнении с изоструктурным кристаллом исследованного ранее соединения лютеция [16], координаты которого были взяты в качестве исходных для уточнения.

Выявлено, что в отличие от поведения кристаллов с частичным замещением кобальта на алюминий при насыщении беспримесных кристаллов  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  кислородом происходит изменение симметрии (с гексагональной на ромбическую) и метрики элементарной ячейки, аналогичное найденному авторами [11] для керамического образца. Полученные дифракционные данные свидетельствуют о том, что в насыщенных кристаллах могут реализоваться разные формы структурного упорядочения, приводящие к увеличению размера элементарной ячейки вдоль оси  $b_p$  в 3 или 5 раз в сравнении с данными [11]. Уточнению структуры насыщенного кислородом кристалла с учетом особенностей экспериментального материала будет посвящена следующая работа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-02-00-532а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Imada M., Fujimori A., Tokura Y. // Rev. Mod. Phys. 1998. V. 70. P. 1039.
2. Valldor M., Andersson M. // Solid State Sci. 2002. V. 4. P. 923.
3. Valldor M. // Solid State Sci. 2004. V. 6. P. 251.
4. Soda M., Yasui Y., Moyoshi T. et al. // J. Phys. Soc. Jpn. 2006. V. 75. P. 054707.
5. Valldor M., Hollmann N., Hemberger J., Mydosh J.A. // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 024408.
6. Manuel P., Chapon L.C., Radaelli P.G. et al. // Phys Rev. Lett. 2009. V. 103. P. 037202.
7. Karpinen M., Yamauchi H., Otani S. et al. // Chem. Mater. 2006. V. 18. P. 490.
8. Hao H., Cui J., Chen C. et al. // Solid State Ionics. 2006. V. 177. P. 631.
9. Valkeapaa M., Karppinen M., Motohashi T. et al. // Chem Lett. 2007. V. 36. P. 1368.
10. Kadota S., Karppinen M., Motohashi T., Yamauchi H. // Chem. Mater. 2008. V. 20. P. 6378.
11. Chmaissem O., Zheng H., Hug A. et al. // J. Solid State Chem. 2008. V. 181. P. 664.
12. Подберезская Н.В., Козеева Л.П., Каменева М.Ю. и др. // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 3. С. 459.
13. Sadowski W., Scheel H.J. // J. Less-Common Met. 1989. V. 150. P. 219.
14. Bruker AXS Inc. (2004) APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11) and SHELXTL (Version 6.12) Bruker Advanced X-ray solution, Madison, USA, 1984. P. 64.
15. Sheldrick G.M. SHELX97 Release 97-2. University of Göttingen, Germany, 1998.

16. Козеева Л.П., Подберезская Н.В., Смоленцев А.И. и др. // Журн. структур. химии. 2008. Т. 49. № 6. С. 1108.
17. Intern. Tables for Crystallogr. D. Reidel Publishing Company Dordrecht: Holland—Boston: USA. 1983. V. A. 854 p.
18. Pauling L., Klug H. P., Winchtl A.N. // Am. Mineral. 1935. V. 20. P. 492.
19. Aminoff G. // Kunglia Svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar. 1933. V. 11. P. 1.
20. Huminicki D.M.C., Hawthorne F.C. // Can. Mineral. 2001. V. 103. P. 153.
21. Strukturbericht. 1913—1928. Leipzig: Acad. Verlagsgesellschaft M.B.H. 1931. B. 1. S. 78.
22. Сандомирский П.А., Белов Н.В. Кристаллохимия смешанных анионных радикалов. М.: Наука, 1984. 64 с.