

6. Рыбаков В.Б., Асланов Л.А., Волков С.В. и др. // Укр. хим. журн. -1992. -**58**, № 1. -С. 12—16.
7. Рыбаков В.Б., Асланов Л.А., Волков С.В. и др. // Журн. структур. химии. -1992. -**33**, № 3. -С. 146—148.
8. Александрова Н.Г., Пехньо В.И., Волков С.В. // Укр. хим. журн. -1996. -**62**, № 5. -С. 3—10.
9. *Yorgensen Ch.* // Acta Chem. Scand. -1956. -**10**, № 4. -Р. 500—534.
10. Swihart D.L., Ma Soh W.R. // Inorg. Chem. -1970. -**9**, № 7. -Р. 1749—1757.
11. Borromei R., Oleari L., Day P. // J. Chem. Soc. Far. -1977. -73. -Р. 135-138.
12. Piepha R.B., Dickenson J.R., Spencer A., Schatz P.N. // J. Chem. Phys. -1972. -**57**. -Р. 982.
13. Allen G.C., Mobarek R.A., El Schakawy G.A.M. // Inorg. Chem. -1972. -**11**, № 4. -Р. 787—796.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 04.05.2007

УДК 546.185

І.В. Затовський, В.І. Іваненко, М.С. Слободяник, В.М. Баумер, Н.О. Шаркіна

ВОЛЬФРАМВМІСНІ СКЛАДНІ ФОСФАТИ $K_2M^{II}W(OPO_4)_2$ (M^{II} — Mg, Ni, Co) — ГЕТЕРОВАЛЕНТНО ЗАМІЩЕНІ АНАЛОГИ $KTiPO_4$

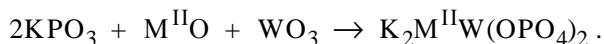
З використанням твердофазної взаємодії та розчин-розплавної кристалізації отримано вольфрамвмісні складні фосфати загального складу $K_2M^{II}W(OPO_4)_2$ (M^{II} — Mg, Ni, Co). Синтезовані сполуки охарактеризовані методами порошкової рентгенографії та ІЧ-спектроскопії. Отримані фосфати є ізоструктурними та кристалізуються в тетрагональній сингонії (пр.гр. $P4_12_12$). Кристалічну структуру для $K_2CoW(OPO_4)_2$ ($a=9.1899(1)$, $c=10.7461(2)$ Å) було уточнено на основі даних аналізу Рітвельда. За основним структурним мотивом побудови кристалічного каркасу фосфати ряду $K_2M^{II}W(OPO_4)_2$ (M^{II} — Mg, Ni, Co) є структурними аналогами КТР.

Подвійний ортофосфат калію-титану $KTiOPO_4$ (КТР) є одним з кращих нелінійно-оптичних матеріалів у сучасній лазерній техніці та знаходить все ширше використання в якості модулятора частот лазерного випромінювання [1—4]. КТР та його структурним аналогом також притаманні сегнето- та піроелектричні властивості, вони мають високу оптичну стійкість та йонну провідність [5—8]. Тому одним з напрямків пошуку нових функціональних матеріалів є всебічне дослідження сполук цього сімейства. За останній час значно зросла кількість робіт, що присвячена процесам заміщення аніонних та катіонних позицій у кристалічних матрицях типу КТР [8]. При одержанні таких складних оксидних сполук важливим є встановлення структурних змін та фізико-хімічних характеристик залежно від їх якісного та кількісного складу.

У попередніх роботах нами повідомлялося про одержання та виявлення особливостей будови нових гетеровалентно заміщених фосфатів $KM^{III}_{0.5}Nb_{0.5}OPO_4$ ($M = Cr, Fe, In$) з кристалічною ґраткою типу КТР [9, 10]. У цій статті розглянуто синтез, будову та ІЧ-спектри вольфрамвмісних фосфатів $K_2M^{II}W(OPO_4)_2$ (M^{II} — Mg, Ni, Co), що є структурними аналогами КТР.

Синтез вольфрамвмісних фосфатів, що належать до КТР-аналогів, здійснювали в умовах твердофазної взаємодії та кристалізації у розчинах-розплавах. В якості вихідних реагентів були використані: NiO (ч.д.а.), MgO (ч.д.а.), $CoCO_3 \cdot mCo(OH)_2 \cdot nH_2O$ (ч.д.а., містить 53.7 % мас. CoO), KH_2PO_4 (ч.), $K_4P_2O_7 \cdot 4H_2O$ (ч.), WO_3 (ч.). Безводні KPO_3 та $K_4P_2O_7$ отримували шляхом поступового нагрівання, відповідно, KH_2PO_4 та $K_4P_2O_7 \cdot 4H_2O$ до 700 °С.

Твердофазний синтез складно заміщених фосфатів $K_2M^{II}W(OPO_4)_2$ (M^{II} — Mg, Ni, Co) проводили за наступною схемою:



Стехіометричні кількості оксидів та метафосфату калію перетирали в агатовій ступці, перенесли у платинові тиглі, ступінчато нагрівали до 500—750 °С та витримували в ізотермічних умовах від 3 до 10 год. Після охолодження отриману спечену масу перетирали, проводили рентгенофазовий аналіз та при необхідності повторно спікали в ізотермічних умовах. В разі повного або часткового плавлення зразків температуру термообробки знижували на 50 °С. Остаточний режим твердофазної взаємодії обирали, базуючись на от-

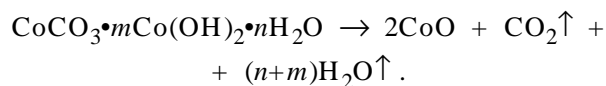
© І.В. Затовський, В.І. Іваненко, М.С. Слободяник, В.М. Баумер, Н.О. Шаркіна, 2008

риманих експериментальних результатах та даних диференціально-термічного аналізу вихідних шихт.

З метою синтезу фосфатів $K_2M^{II}W(PO_4)_2$ також проводили спонтанну кристалізацію у розчинах в розплавах для систем $K_2O-P_2O_5-M^{II}O-WO_3$ (M^{II} — Mg, Ni, Co). Співвідношення K/P та M^{II}/W у розплавах варіювали у межах від 1.0 до 1.5 та від 0.5 до 2.0 відповідно. Вміст оксиду дво-валентного металу змінювали в межах 10—15 % мас. Вихідні шихти готували виходячи з KPO_3 , $K_4P_2O_7$, WO_3 та $M^{II}O$ (для кобальтвмісної системи використано $CoCO_3 \cdot mCo(OH)_2 \cdot nH_2O$). Шихти нагрівали у платинових тиглях до 1000 °C, що приводило до отримання гомогенних розчинів-розплавів за 1—2 год. Температуру поступово знижували до 600 °C, контролюючи процеси кристалотворення шляхом пробовідбору за різних температур. Після завершення кристалізації одержані фази відмивали від плаву гарячою водою.

Рентгенофазовий аналіз отриманих фосфатів та проміжних продуктів твердофазної взаємодії проведено на дифрактометрі ДРОН-3 (CuK_{α} -випромінювання). Рентгенограми порошоків записано на дифрактометрі Siemens D500 в інтервалі кутів $2\theta = 10—155^\circ$ (покроковий режим зйомки, крок 0.01° , експозиція 6 с/крок). Диференціально-термічний аналіз проведено на дериватографі "Q-1500 квази" у квазістаціонарному режимі в температурному інтервалі 20—1000 °C (нагрівання $8.5^\circ/хв$). Інфрачервоні спектри записано на спектрофотометрі FTIR Nexus 470 і в таблетках KBr для діапазону частот $400—4000\text{ см}^{-1}$.

Диференціально-термічні дослідження для зразків $2KPO_3 + M^{II}O + WO_3$ (M^{II} — Mg, Ni) показали наявність ряду ендо- та екзоефектів в температурному інтервалі 430—820 °C. Для цих систем на проходження твердофазної взаємодії вказують сильні екзотермічні ефекти при 630 °C (для магнійвмісної системи) та в області 540—600 °C (для нікельвмісної системи). Плавлення зразків супроводжувалось значним ендоефектом, відповідно, при 750 та 820 °C. Крива ДТА для шихти $2KPO_3 + CoCO_3 \cdot mCo(OH)_2 \cdot nH_2O$ (вміст кобальту відповідає одному молу CoO) + WO_3 має ендотермічні ефекти, що пов'язані з видаленням із систем продуктів розкладу гідроксикарбонату кобальту (H_2O та CO_2). При цьому спостерігається втрата маси зразком (температури 80—250 °C) за схемою:



В подальшому на кривій ДТА характер ендо-

та екзоефектів подібний до вищеописаних зразків — сильний екзоефект при 620 °C та ендоефект, що відповідає плавленню при 745 °C. Дані диференційно-термічного аналізу засвідчили, що взаємодія у системах проходить за температур 530—630 °C, а плавлення — в інтервалі 730—820 °C. Однак у подальшому було встановлено, що у всіх випадках після термообробки вихідних зразків протягом 5 год при 500—600 °C температура плавлення кінцевих продуктів взаємодії знижується. Для $K_2NiW(PO_4)_2$, $K_2MgW(PO_4)_2$ та $K_2CoW(PO_4)_2$ відповідно плавлення спостерігається близько 750, 730 та 700 °C. Таку різницю у температурах плавлення за даними ДТА вихідних шихт та для спечених зразків обумовлено лише частковою взаємодією у вихідних шихтах при їх нагріванні в динамічному режимі. Отже, при твердофазному синтезі фосфатів $K_2M^{II}W(PO_4)_2$ (M^{II} — Mg, Ni, Co) температура спі канья вихідних шихт не повинна перевищувати 620 °C, що забезпечує відсутність часткового або повного плавлення зразків. Остаточні висновки щодо умов твердофазного синтезу даних сполук було зроблено на основі даних рентгенофазового аналізу для зразків, отриманих за різних умов термообробки. Одержати сполуки у чистому вигляді вдається за наступних умов взаємодії: $K_2NiW(PO_4)_2$ — 10 год при 550 °C або 6 год при 600 °C; $K_2MgW(PO_4)_2$ — 10 год при 550 °C; $K_2CoW(PO_4)_2$ — 8 год при 550 °C.

При проведенні розчин-розплавної кристалізації у системах $K_2O-P_2O_5-M^{II}O-WO_3$ (M^{II} — Mg, Ni, Co) отримати кристалічні фази вдалося лише у випадку нікельвмісної системи. Для розплавів $K_2O-P_2O_5-M^{II}O-WO_3$ (M^{II} — Mg, Co) у дослідженому інтервалі співвідношень компонентів нижче 600 °C спостерігалось склоутворення. Для розплавів $K_2O-P_2O_5-NiO-WO_3$ із значеннями $K/P=1—1.3$ та $Ni/W=1.0$ (вміст NiO — 12 % мас.) у температурному інтервалі 730—650 °C було виявлено кристалізацію гетеровалентно заміщеного фосфату $K_2NiW(PO_4)_2$. У метафосфатному розрізі ($K/P=1.0$) нижче 700 °C спостерігається одночасна кристалізація $K_2NiW(PO_4)_2$ та фосфату складу $K_2Ni_4(PO_4)_2P_2O_7$. Кристали $K_2NiW(PO_4)_2$ мають жовте забарвлення та призматичну форму, яка є дуже подібною до форми кристалів $KTiOPO_4$ [11].

За даними порошкової рентгенографії, фосфати $K_2M^{II}W(PO_4)_2$ (M^{II} — Mg, Ni, Co) є ізоструктурними. Індичювання міжплощинних відстаней для отриманих рефлексів проведено в тетрагональній сингонії (пр.гр. $P4_12_12$), а розраховані параметри кристалічних ґраток є наступними: $a = 9.168(6)$,

$c = 10.681(3) \text{ \AA}$ для $\text{K}_2\text{MgW}(\text{OPO}_4)_2$; $a = 9.149(7)$, $c = 10.665(6) \text{ \AA}$ для $\text{K}_2\text{NiW}(\text{OPO}_4)_2$; $a = 9.1899(1)$, $c = 10.7461(2) \text{ \AA}$ для $\text{K}_2\text{CoW}(\text{OPO}_4)_2$.

В ІЧ-спектрах синтезованих фосфатів (рис. 1) спостерігається набір смуг поглинання, що є характерними для ІЧ-спектру КТР [12]: наявні смуги в областях поглинання PO_4 -тетраедра та полімерних ланцюгів $-\text{M}^{\text{II}}(\text{W})-\text{O}-\text{W}(\text{M}^{\text{II}})-\text{O}$, що в цілому „імітує” набір коливних мод КТР. Так, для сполуки $\text{K}_2\text{CoW}(\text{OPO}_4)_2$ таке припущення дозволяє зробити віднесення основних смуг наступним чином: ν_{as} коливання зв'язку $\text{P}-\text{O}$ — 1140, 1115, 1055, 1020 cm^{-1} ; ν_{s} $\text{P}-\text{O}$ — інтенсивні смуги 980, 965 та 905 cm^{-1} ; область валентних коливань зв'язків $\text{Co}(\text{W})-\text{O}$ — 865, 820, 630 cm^{-1} .

Будову складного фосфату $\text{K}_2\text{CoW}(\text{OPO}_4)_2$ було встановлено за даними рентгенографії порошку. Індексацию одержаних рефлексів та параметри кристалічної ґратки для $\text{K}_2\text{CoW}(\text{OPO}_4)_2$ проведено за 20 рефlekсами (програма DICVOL04 [13]; критерії Де Вольфа: $M_{20} = 63$ [14], Сміта-Шнайдера $F_{20} = 52$ (0.007, 46) [15]). При уточненні кристалічної структури методом Рітвельда (FULLPROF [16]) в якості вихідної моделі використані координати атомів для $\text{K}_2\text{NiW}(\text{OPO}_4)_2$ [17]. Кінцеві фактори розбіжності склали: $R = 10.4$, $wR = 14.0$ (для 1259 незалежних рефлексів за 38 параметрами, що уточнювалися). На

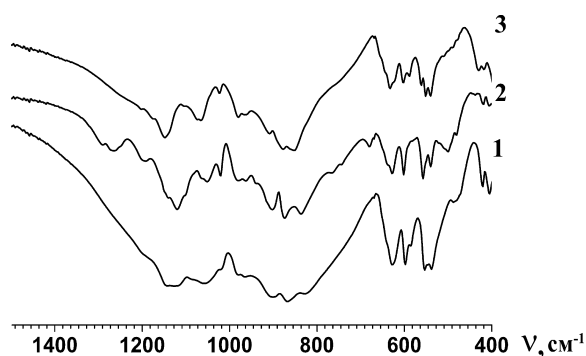


Рис. 1. Інфрачервоні спектри одержаних вольфрамвісних фосфатів: 1 — $\text{K}_2\text{CoW}(\text{OPO}_4)_2$; 2 — $\text{K}_2\text{NiW}(\text{OPO}_4)_2$; 3 — $\text{K}_2\text{MgW}(\text{OPO}_4)_2$.

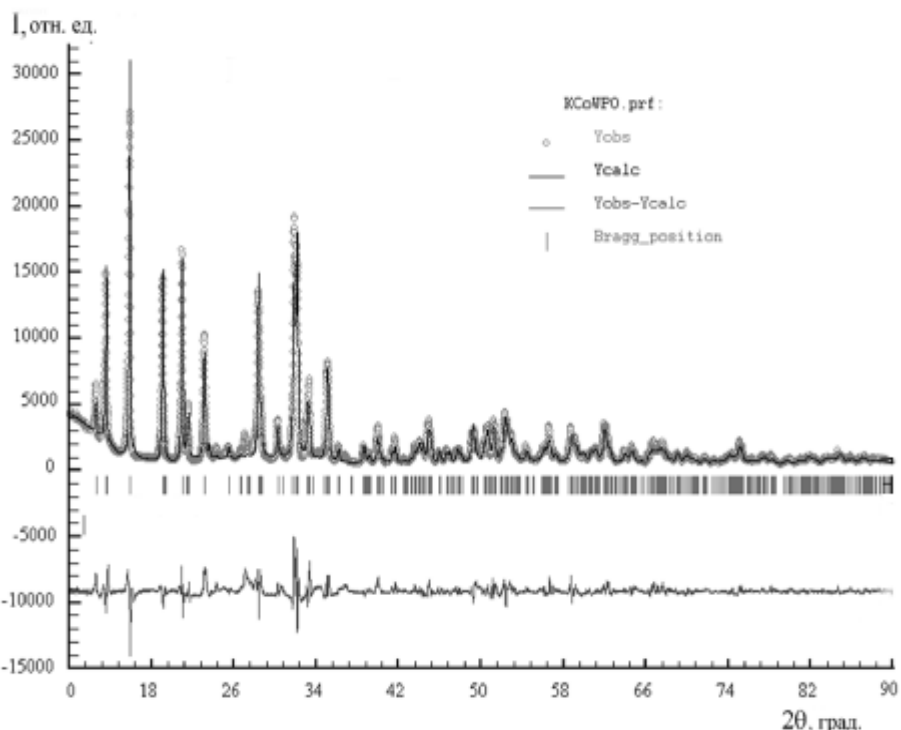


Рис. 2. Дані порошкової рентгенографії (експериментальні дані, розрахований профіль та різниця їх інтенсивностей) для $\text{K}_2\text{CoW}(\text{OPO}_4)_2$.

Т а б л и ц я 1

Координати ($\text{Å} \times 10^4$) та ізотропні теплові параметри ($\text{Å} \times 10^3$) атомів для структури $\text{K}_2\text{CoW}(\text{OPO}_4)_2$

Атом	Позиція	x	y	z	$U(eq)$
W(1)	4a	0.10780	0.10780	0	0.0016(4)
Co(1)	4a	0.6440(4)	0.6440(4)	0	0.0003(18)
P(1)	8b	0.3272(6)	0.8226(6)	-0.0092(8)	0.0500(18)
K(1)	8b	0.0019(8)	0.6988(6)	0.0760(6)	0.063(3)
O(1)	8b	0.21900	0.23980	0.12780	0.0080
O(2)	8b	0.28390	-0.01380	0.02790	0.0073
O(3)	8b	0.76140	0.24480	0.10750	0.0087
O(4)	8b	0.81530	0.49340	0.01740	0.0077
O(5)	8b	-0.00590	0.04470	0.11790	0.0087

рис. 2 наведено експериментальний та розрахований профілі для $\text{K}_2\text{CoW}(\text{OPO}_4)_2$ і різницю їх інтенсивностей. Отримані координати атомів та величини відповідних ізотропних теплових параметрів подано у табл. 1. Довжини зв'язків та кути у координаційних поліедрах у $\text{K}_2\text{CoW}(\text{OPO}_4)_2$ наведено у табл. 2.

Складно заміщений фосфат $\text{K}_2\text{CoW}(\text{OPO}_4)_2$ за основним структурним мотивом побудови кристалічного каркасу є структурним аналогом КТР.

Т а б л и ц я 2

Довжини зв'язків (Å) та кути (град.) у координаційних поліедрах для $K_2CoW(OPO_4)_2$

Зв'язок	Кут	Зв'язок	Кут	Зв'язок	Кут
Октаедри WO_6 та CoO_6					
W–O5	1.742(0) × 2	O2–W–O1 ⁱⁱ	84.37(0)	O2–W–O2 ⁱⁱ	159.49(0)
W–O2	1.989(0) × 2	O2–W–O5	101.03(0)	O2–W–O5 ⁱⁱ	92.49(0)
W–O1	2.098(0) × 2	O2 ⁱⁱ –W–O1 ⁱⁱ	80.21(0)		
Co–O3 ⁱ	1.990(2) × 2	O4–Co–O4 ⁱⁱ	172.67(0)	O4–Co–O3 ^{vi}	90.43(0)
Co–O4	2.104(4) × 2	O4–Co–O5 ⁱ	89.3(0)	O4–Co–O3 ^{vii}	84.89(0)
Co–O5 ⁱ	2.112(3) × 2	O4–Co–O5 ^{iv}	96.06(0)		
Тетраедри PO_4					
P–O3 ⁱⁱ	1.416(7)	O3 ⁱⁱ –P–O2 ⁱⁱⁱ	115.12(40)		
P–O4 ⁱⁱ	1.531(6)	O3 ⁱⁱ –P–O4 ⁱⁱ	118.23(39)		
P–O2 ⁱⁱⁱ	1.606(6)	O3 ⁱⁱ –P–O4 ^{iv}	108.41(51)		
P–O1 ^{iv}	1.659(8)	O4 ⁱⁱ –P–O2 ⁱⁱⁱ	107.61(33)		
Поліедри KO_8					
K–O3 ^{iv}	2.558(7)	K–O3 ⁱⁱ	3.034(7)	K–O4 ^{vi}	3.320(6)
K–O4 ^v	2.627(6)	K–O2 ^{iv}	3.187(6)	K–O3 ^{vi}	3.351(7)
K–O1 ^{iv}	2.640(7)	K–O5 ⁱⁱⁱ	3.211(6)		

П р и м і т к а. Симетричні трансляції, що приводять до генерації еквівалентних атомів: (i) $0.5+y, 1.5-x, -0.25+z$; (ii) $y, x, -z$; (iii) $x, 1+y, z$; (iv) $0.5-x, 0.5+y, 0.25-z$; (v) $-1+x, y, z$; (vi) $-0.5+y, 1.5-x, -0.25+z$; (vii) $1.5-x, 0.5+y, 0.25-z$.

Усі атоми кобальту та вольфраму займають кристалграфічні позиції $4a$ та знаходяться у викривленому октаедричному кисневому оточенні. Чергуючись, октаедри CoO_6 та WO_6 поєднуються через спільні вершини за цис-принципом, що приводить до формування нескінченних ланцюжків вздовж кристалграфічної осі c (рис. 3). При цьому зв'язки W–O, що приймають участь у формуванні ланцюжку $-W-O-Co-O-$, є скороченими (1.742(0) Å), а в октаедрах CoO_6 ці зв'язки, навпаки, подовжені (2.112(3) Å) (табл. 2).

Нескінченні ланцюжки із $W(Co)O_6$ октаедрів поєднано між собою фосфатними тетраедрами, що приводить до формування тривимірної аніонної

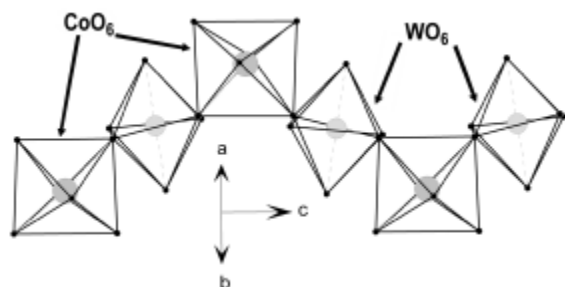


Рис. 3. Принципи формування нескінченних ланцюжків із октаедрів CoO_6 та WO_6 вздовж кристалграфічної осі c у структурі $K_2CoW(OPO_4)_2$.

підґратки $[CoW(OPO_4)_2]^{2-}$. Утворена підґратка пронизана системою гексагональних каналів вздовж кристалграфічного напрямку $[110]$, в яких розташовано атоми калію (рис. 4). Калій перебуває у восьмикоординаційному кисневому оточенні (в межах відстаней K–O до 3.36 Å). Найближча відстань між двома атомами калію складає 3.727(9) Å (рис. 5).

Якщо розглядати отримані фосфати $K_2M^{II}W(OPO_4)_2$ (M^{II} — Mg, Ni, Co) за принципом гетеровалентного заміщення в КТР позицій титану ізовалентною парою W^{6+} та M^{2+} , необхідно відмітити наступне: побудова метал-оксидних ланцюгів для синтезованих сполук спостерігається лише завдяки цис-цис зв'язуванню октаедрів MO_6 . Для КТР характерним є принцип цис-транс поєднання TiO_6 -октаедрів [18]. На відміну від $KTiOPO_4$ у ланцюжка $-M-O-M-O-$ скорочення місткових зв'язків M–O є характерним лише для одного типу октаедрів (WO_6). Така різниця у принципах формування ланцюжка $-M-O-M-O-$ відображається у їх просторовому розташуванні та появі кристалграфічної осі 4_3 . Відповідно для фосфатів $K_2M^{II}W(OPO_4)_2$ (M^{II} — Mg, Ni, Co) спостерігається перехід від орторомбічної комірки КТР до тетрагональної.

Таким чином, нами були виявлені особли-

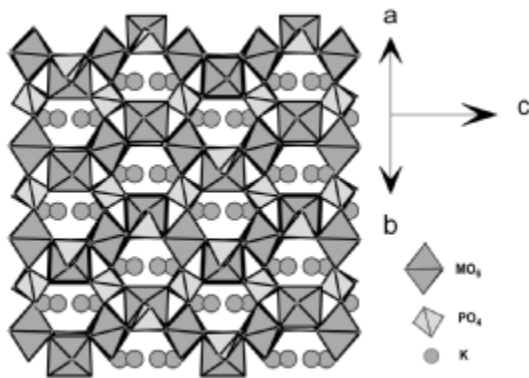


Рис. 4. Проекція структури $K_2CoW(OPO_4)_2$ на площину [110].

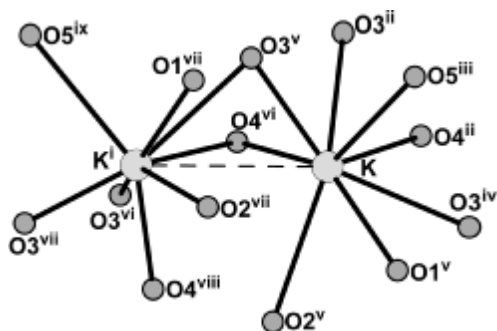


Рис. 5. Кисневе оточення атомів калію у структурі $K_2CoW(OPO_4)_2$. Симетричні трансляції, що приводять до генерації еквівалентних атомів: (i) $0.5-y, 0.5+x, 0.25+z$; (ii) $-0.5+y, 1.5-x, -0.25+z$; (iii) $x, 1+y, z$; (iv) $y, x, -z$; (v) $0.5-x, 0.5+y, 0.25-z$; (vi) $-1+x, y, z$; (vii) $-y, 1+x, 0.25+z$; (viii) $0.5-y, -0.5+x, 0.25+z$; (ix) $-0.5-y, 0.5+x, 0.25+z$.

вості отримання вольфрамвмісних фосфатів $K_2M^{II}W(OPO_4)_2$ (M^{II} – Mg, Ni, Co) при застосуванні твердофазного синтезу та кристалізації у розчинах-розплавах. Синтезовані сполуки охарактеризовано методами порошкової рентгенографії та ІЧ-спектроскопії. Будову складного ортофосфату $K_2CoW(OPO_4)_2$ встановлено за даними рентгенографії порошку та проведено порівняльний аналіз його структури з $KTiOPO_4$.

РЕЗЮМЕ. С применением твердофазного взаимодействия и раствор-расплавной кристаллизации получены вольфрамсодержащие сложные фосфаты общего состава $K_2M^{II}W(OPO_4)_2$ (M^{II} — Mg, Ni, Co). Синтезированные соединения охарактеризованы методами порошковой рентгенографии и ИК-спектроскопии. Полученные фосфаты изоструктурны и кристаллизуются в тетрагональной сингонии (пр.гр. $P4_12_12$). Кристал-

лическая структура для $K_2CoW(OPO_4)_2$ ($a=9.1899(1)$, $c=10.7461(2)$ Å) уточнена по методу Ритвелда. Принцип построения основного структурного мотива для фосфатов ряда $K_2M^{II}W(OPO_4)_2$ (M^{II} — Mg, Ni, Co) указывает на их принадлежность к структурным аналогам КТР.

SUMMARY. Complex phosphates with the general formula $K_2M^{II}W(OPO_4)_2$ (M^{II} — Mg, Ni, Co) have been obtained by solid state reaction and flux technique. The synthesized phosphates have been characterized by the X-ray powder diffraction and the FTIR-spectroscopy. All compounds are isostructural and crystallize in the tetragonal system (space group $P4_12_12$). $K_2CoW(OPO_4)_2$ crystal structure (cell parameters: $a=9.1899(1)$, $c=10.7461(2)$ Å) was solved using Rietveld method. The building motives for $K_2M^{II}W(OPO_4)_2$ (M^{II} — Mg, Ni, Co) structures are common to КТР.

1. Bierlein J.D., Vanherseele H. // J. Opt. Soc. Amer. B. -1989. -6. -P. 622—633.
2. Wang J., Wei J., Liu Y. et al. // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. -2000. -40. -P. 3—15.
3. Canalias C. Doctoral Thes. -Laser Physics and Quantum Optics Royal Institute of Technology. -Stockholm, 2005. -S. 108.
4. Fragemann C. Doctoral Thes. -Laser Physics and Quantum Optics Royal Institute of Technology. -Stockholm, 2005. -S. 106.
5. Jiang Q., Lovejoy A., Thomas P.A. et al. // Appl. Phys. -2000. -33. -P. 2831—2836.
6. Богомолов А.А., Гречишкин Р.М., Сергеев О.Н. и др. // Кристаллография. -1997. -42. № 3. -С. 478—480.
7. Шалдин Ю.В., Матясиук С., Рабаданов М.Х. и др. // Физика тв. тела. -2006. -48. -С. 858—863.
8. Satyanarayan M.N., Deepthy A.N., Bhat H.L. // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. -1999. -24. -P. 103—189.
9. Babaryk A.A., Zatovsky I.V., Baumer V.N. et al. // Acta Crystallogr. Sec. C. -2006. -62. -P. i91—i93.
10. Zatovsky I.V., Babaryk A.A., Slobodyanik N.S. // Russian J. Appl. Chem. -2006. -79, № 11. -P. 1761—1765.
11. Bolt R.J., Bennema P. // J. Cryst. Growth. -1990. -137. -P. 329—340.
12. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Двойные моно- и дифосфаты / Под ред. И.В. Тананаева. -М.: Наука.
13. Boultif A., Louer D. // J. Appl. Crystallogr. -2004. -37. -P. 724—731.
14. Wolff P.M. // Ibid. -1968. 1. -P. 108—113.
15. Smith G.S., Snyder R.L. // J. Appl. Crystallogr. -1979. -12. -P. 60—65.
16. Rodriguez-Carvajal J. Collected abstr. of powder diffraction meetings. -Toulouse, France, 1990. -P. 127.
17. Peuchert U., Bohaty L., Froehlich R. // Acta Crystallogr. Sec. C. -1995. -51. -P. 1719—1721.
18. Tordjman I., Masse R., Guitel J.C. // Z. Kristallogr. (A). -1974. -139. -P. 103—115.