

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736

КОЛЬЦЕВОЙ СИЛИКАТ  $Cs_4Tm_2[Si_4O_{12}](OH)_2$  И ЕГО АНАЛОГ  
 $Cs_4(Tm, Tb)_2[Si_4O_{12}](OH)_2$  – ДВОЙНИКИ МЕРОЭДРИИ© 2023 г. Н. Б. Болотина<sup>1,\*</sup>, А. П. Топникова<sup>2</sup>, Е. Л. Белоконова<sup>2</sup>, О. В. Димитрова<sup>2</sup>,  
А. С. Волков<sup>2</sup>, Л. В. Зорина<sup>3</sup><sup>1</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия<sup>3</sup>Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия

\*E-mail: bolotina@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 25.08.2022 г.

После доработки 25.08.2022 г.

Принята к публикации 29.08.2022 г.

Методом гидротермального синтеза получены новые кольцевые силикаты  $Cs_4Tm_2[Si_4O_{12}](OH)_2$  и  $Cs_4(Tm, Tb)_2[Si_4O_{12}](OH)_2$ . Выявлена структурная аналогия между ними и ранее изученными силикатами  $K_4Sc_2(OH)_2(Si_4O_{12})$  и  $K_2Sc[Si_2O_6]F$ . Их кристаллические структуры определены как ромбические мероэдрические двойники по утраченному элементу тетрагональной симметрии. Структуры новых кольцевых силикатов родственны структурам фресноита и тетрагонального меллиита.

DOI: 10.31857/S0023476123010058, EDN: DNOCPX

## ВВЕДЕНИЕ

Силикаты редкоземельных элементов (REE) сочетают в себе термическую устойчивость и механическую прочность с нелинейно-оптическими, сегнетоэлектрическими, ионпроводящими, каталитическими, люминесцентными свойствами, востребованными в современных технологиях, что делает актуальным синтез новых фаз, исследование их структуры и свойств.

Структуры силикатов различаются по типу конфигураций из  $SiO_4$ -тетраэдров, образующих изолированные группы, кольца, цепочки, слои и каркасы [1, 2]. В структурах известных Tm- и Tb-силикатов [1, 3] можно выделить конфигурации различного типа: ортогруппы в  $Tm_2SiO_5$  [4],  $NaTb_9(SiO_4)_6O_2$  (структурный тип апатита) [5]; диортогруппы в  $Tm_2Si_2O_7$  (аналог тортвейтита) [6, 7],  $K_3TmSi_2O_7$  [8],  $Tb_2Si_2O_7$  [9],  $K_3TbSi_2O_7$  [8] и  $Tb_4S_3Si_2O_7$  [10]; триортогруппы в  $K_3TbSi_3O_8(OH)_2$  [11]; орто- и триортогруппы в  $Tm_4(Si_3O_{10})(SiO_4)$  [12]; тетраортогруппы в  $Ba_2Tm_2Si_4O_{12}F_2$  и  $Ba_2Tb_2Si_4O_{13}$  [13]; шестичленные кольца в  $Na_3Tb_3Si_6O_{18} \cdot H_2O$  (синтетический джеренит) [14]; цепочки – неразветвленная  $Rb_2TbGaSi_4O_{12}$  [15], волластонитовая  $Na_2Tb_{1.08}Ca_{2.92}Si_6O_{18}H_{0.8}$  [16] и спиральная  $Na_3TbSi_3O_9 \cdot 3H_2O$  [17]; слои в  $Cs_3TmSi_4O_{10}F_2$  и  $Cs_3TbSi_4O_{10}F_2$  [18]; пакеты в  $Cs_3TbSi_8O_{19} \cdot 2H_2O$  [19] и  $Na_4K_2Tb_2Si_{16}O_{38} \cdot 10H_2O$  [20]. Некоторые из

кристаллов силикатов с Tm и Tb обладают люминесцентными свойствами.

В настоящей работе приведены условия гидротермального синтеза новых Cs, Tm- и Cs(Tm, Tb)-силикатов, выполнены структурная расшифровка двойников и кристаллохимический анализ, выявлены структурные связи между родственными силикатами.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Синтез, состав и свойства кристаллов.* Кристаллы нового силиката получены в гидротермальных условиях при температуре 280°C и давлении ~100 атм. Коэффициент заполнения автоклава выбран таким образом, чтобы давление оставалось постоянным. Массовое соотношение исходных компонентов составляло  $Tm_2O_3 : Tb_2O_3 : SiO_2 = 2 : 1 : 1$  соответственно.  $Cs_2CO_3$  был добавлен в раствор в качестве минерализатора. Отношение твердой и жидкой фаз 1 : 5. Синтез проводили в стандартном автоклаве объемом 5 см<sup>3</sup>, футерованном фторопластом. Длительность эксперимента составила 14 сут, что было необходимо для полного завершения реакции. Значение pH, измеренное после прохождения реакции, равно 9.

Под бинокулярным микроскопом обнаружены бесцветные прозрачные кристаллы тетрагонального и кубического облика, некоторые в сростках размером до 1 мм. Помимо них в опыте имелись похожие, но отличающиеся морфологи-

ей призматические бесцветные прозрачные кристаллы, наблюдавшиеся исключительно в сростках. Выход кристаллов был высоким, порядка 90%. Состав кристаллов определен с помощью рентгеноспектрального анализа в лаборатории локальных методов исследования вещества МГУ на микронзондовом комплексе на базе растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV. В состав кристаллов кубического облика входят атомы Cs, Tm, Si, O; кристаллы второй разновидности содержат Cs, Tm, Tb, Si, O. Кристаллы первой разновидности преимущественно средние и мелкие, с ребром куба менее 0.2 и 0.1 мм соответственно. Вторая разновидность представлена более крупными кристаллами от 0.15 до 1 мм.

**Рентгеноструктурное исследование.** Для рентгеноструктурного анализа Cs,Tm-силиката выбрали небольшой монокристалл размером  $0.14 \times 0.12 \times 0.11$  мм, по форме близкий к кубу. Интенсивности дифракционных рефлексов измеряли в полной сфере обратного пространства на дифрактометре XCalibur S с CCD-детектором. Для анализа Cs(Tm,Yb)-силиката использовали небольшой изометричный обломок размером  $0.112 \times 0.063 \times 0.039$  мм. Набор дифракционных данных получен в полной сфере обратного пространства на дифрактометре Oxford Diffraction Gemini R с CCD-детектором. Обработка данных в обоих случаях выполнена по программе CrysAlisPro [21]. Оба соединения кристаллизуются в тетрагональных решетках с почти одинаковыми периодами  $a \approx 9.40$ ,  $c \approx 9.14$  Å.

Структура Cs,Tm-силиката решена прямыми методами по программе SHELXS [22] комплекса WinGX [23] в тетрагональной группе  $P4_2/mnm$  (№ 136). Установлены позиции атомов Tm, Cs, Si и атомов кислорода O1–O4 в вершинах полиэдров для Tm (октаэдр) и Si (тетраэдр). Расчет баланса валентных усилий по Полингу показал, что атом в позиции O4 принадлежит гидроксильной группе OH, но позиция атома водорода не была локализована. Структурную модель уточняли методом наименьших квадратов по программе SHELXL [24] комплекса WinGX [23] в анизотропном приближении параметров смещений всех атомов. Фактор уточнения составил  $R = 2.48\%$ , но был сильно завышен параметр атомных смещений  $u_{11}$  атома O4. Тщательный анализ дифракционной картины выявил сверхструктурные рефлексы ( $h + 0.5$ ,  $k + 0.5$ ,  $l$ ), поэтому был осуществлен переход к базису  $\mathbf{a} + \mathbf{b}$ ,  $-\mathbf{a} + \mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ . Параметры новой ячейки  $a = b = 13.2943(5)$ ,  $c = 9.1434(4)$  Å. Координаты атомов в новом базисе хорошо соответствуют ромбической группе  $Pbam$  (№ 55). Хотя у  $Pbam$  есть две тетрагональные надгруппы,  $P4_2/mbm$  (№ 127) и  $P4_2/mbc$  (№ 135), ни одна из них не подходит для данного кристалла. Структура (Cs,Tm)-силиката уточнена по программе Jana2006

[25] в группе симметрии  $Pbam$  как структура меэдрического двойника, компоненты которого связаны поворотом на  $90^\circ$  вокруг оси  $c$ . Уточнение завершилось с  $R$ -фактором 3.45% и с отношением объемов компонент  $0.505(3) : 0.495(3)$ .

Структуру Cs(Tm,Tb)-силиката изучали по той же схеме в предположении равных количеств Tm и Tb в составе. Уточнение завершилось с  $R$ -фактором 2.90%; уточненные объемы компонент двойника составили 0.415(2) и 0.585(2) от объема кристалла.

Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1. Табл. 2 содержит координаты атомов и параметры атомных смещений для Cs,Tm-силиката. Основные межатомные расстояния для этого соединения приведены в табл. 3. Координаты атомов и межатомные расстояния в структуре Cs(Tm,Tb)-силиката незначительно отличаются от величин в табл. 2, 3. Полная информация о двух структурах содержится в базе данных CCDC (CSD) [1], номера депозитов 2203488 и 2203489. Рисунки выполнены с использованием программ ATOMS [26] и Diamond.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Tm- и (Tm,Tb)-силикаты относятся к кольцевым силикатам. Анионные радикалы в кристаллической структуре – изолированные четырехчленные кольца из  $SiO_4$ -тетраэдров – перпендикулярны плоскости  $ab$  и ориентированы по плоскостям  $ac$  и  $bc$ . В проекции на плоскость  $ab$  (рис. 1а) кольца представлены парами тетраэдров, ориентированных перпендикулярно друг другу. Октаэдры  $TmO_4(OH)_2$  и  $(Tm,Tb)O_4(OH)_2$  соединяются по вершинам в колонки, вытянутые вдоль оси  $c$  (рис. 1б). Боковыми вершинами октаэдров колонки соединяются с кольцами  $[Si_4O_{12}]$  и образуют смешанный микропористый каркас, в пустотах которого находятся атомы цезия. Аналогичным образом устроена двойниковая структура (K,Sc)-силиката  $K_4Sc_2(OH)_2(Si_4O_{12})$ , полученного в близких гидротермальных условиях. Структура была изучена в [27] в группе симметрии  $Pbam$ . Параметры ромбической элементарной ячейки составили:  $a = 12.725(4)$ ,  $b = 12.741(6)$ ,  $c = 8.441(3)$  Å. Структура представляет собой смешанный каркас с анионным радикалом из четырехчленных колец  $[Si_4O_{12}]$ , скрепленных колонками Sc-октаэдров (проекция структуры (рис. 1в, 1г) построены по координатам из [27]). Отклонения симметрии этой и вновь изученных структур силикатов от тетрагональной проявляются в смещениях атомов из плоскостей симметрии, характерных для группы  $P4_2/mnm$  в “малой” ячейке, разворотах  $SiO_4$ -тетраэдров в кольцах и REE-октаэдров в колонках.

**Таблица 1.** Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структур  $Cs_4Tm_2[Si_4O_{12}](OH)_2$  и  $Cs_4(Tm, Tb)_2[Si_4O_{12}](OH)_2$ 

Химическая формула	$Cs_4Tm_2[Si_4O_{12}](OH)_2$	$Cs_4(Tm, Tb)_2[Si_4O_{12}](OH)_2$
<i>M</i>	1205.8	1195.8
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Ромбическая, <i>Pbam</i> , 4	
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	13.2918(5), 13.2968(5), 9.1434(4)	13.2869(3), 13.2934(2), 9.1166(2)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1616.0(1)	1610.25(6)
<i>D<sub>x</sub></i> , г/см <sup>3</sup>	4.956	4.933
Излучение; λ, Å	MoK <sub>α</sub> ; 0.71073	
μ, мм <sup>-1</sup>	20.152	19.106
<i>T</i> , К	293(2)	150(2)
Размер образца, мм	0.14 × 0.12 × 0.11	0.112 × 0.063 × 0.039
Дифрактометр	XCalibur S	Oxford Diffraction Gemini R
Тип сканирования	ω	
θ <sub>max</sub> , град	30.76	37.8
Пределы <i>hkl</i>	−19 ≤ <i>h</i> ≤ 18, −18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, −13 ≤ <i>l</i> ≤ 12	−22 ≤ <i>h</i> ≤ 22, −22 ≤ <i>k</i> ≤ 21, −15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Количество рефлексов: измеренных/независимых (all), <i>R</i> <sub>int</sub> / <i>c I</i> ≥ 3 σ( <i>I</i> ) (obs)	26 172/2570, 0.0599/2072	14449/4267, 0.0249/3780
Метод уточнения	МНК по <i>F(hkl)</i>	
Весовая схема	1/[σ <sup>2</sup> ( <i>F</i> ) + 0.0009 <i>F</i> <sup>2</sup> ]	
Число параметров	77	76
<i>R</i> <sub>all</sub> / <i>wR</i> <sub>all</sub>	0.0478/0.0637	0.0343/0.0597
<i>R</i> <sub>obs</sub> / <i>wR</i> <sub>obs</sub>	0.0345/0.0590	0.0295/0.0560
<i>S</i>	1.25	1.19
Δρ <sub>min</sub> /Δρ <sub>max</sub> , э/Å <sup>3</sup>	−1.63/1.49	−2.74/3.24
Программы	Jana2006 [25]	

**Таблица 2.** Координаты атомов и эквивалентные параметры атомных смещений в структуре  $Cs_4Tm_2[Si_4O_{12}](OH)_2$ 

Атом	Позиция Уайкова	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub> , Å <sup>2</sup>
Tm1	8i	0.24908(3)	0.25009(4)	0.25081(8)	0.0152(4)
Cs1	4g	0.9885(2)	0.21830(10)	0	0.0241(5)
Cs2	4h	0.0099(3)	0.14888(11)	0.5	0.0275(5)
Cs3	4g	0.35219(10)	0.9893(2)	0	0.0283(5)
Cs4	4h	0.28561(9)	0.9907(3)	0.5	0.0208(4)
Si1	8i	0.1208(2)	0.00237(16)	0.1799(3)	0.0048(6)
Si2	8i	0.9978(2)	0.3826(3)	0.3200(4)	0.0178(9)
O1	4e	0	0	0.2433(11)	0.005(2)
O2	4f	0	0.5	0.2934(15)	0.019(3)
O3	4g	0.1272(8)	0.0136(8)	0	0.017(2)
O4	4h	0.9899(9)	0.3891(10)	0.5	0.027(3)
O5	8i	0.1733(5)	0.0968(5)	0.2473(7)	0.0101(14)
O6	8i	0.1075(8)	0.3326(7)	0.2663(11)	0.032(2)
O7	8i	0.3251(5)	0.4021(5)	0.2251(8)	0.0104(14)
O8	8i	0.3918(8)	0.1666(7)	0.2530(10)	0.030(2)
Oh1	4g	0.2339(8)	0.2285(9)	0	0.024(2)
Oh2	4h	0.2650(9)	0.2509(8)	0.5	0.022(3)

**Таблица 3.** Основные межатомные расстояния в Cs<sub>4</sub>Tm<sub>2</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>](OH)<sub>2</sub>

Атомы	Расстояния, Å
TmO <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> -октаэдр	
Tm1–O5	2.274(7)
Tm1–O6	2.183(10)
Tm1–O7	2.272(7)
Tm1–O8	2.199(10)
Tm1–Oh1	2.320(2)
Tm1–Oh2	2.288(1)
⟨Tm–O⟩	2.256
SiO <sub>4</sub> -тетраэдры	
Si1–O1	1.708(5)
Si1–O3	1.654(3)
Si1–O5	1.563(7)
Si1–O7 (iii)	1.570(7)
⟨Si1–O⟩	1.624
Si2–O2 (i)	1.580(5)
Si2–O4	1.651(4)
Si2–O6 (i)	1.675(11)
Si2–O8 (ii)	1.670(10)
⟨Si2–O⟩	1.644

Примечание. (i)  $x + 1, y, z$ , (ii)  $x + 1/2, -y + 1/2, z$ , (iii)  $-x + 1/2, y - 1/2, z$ .

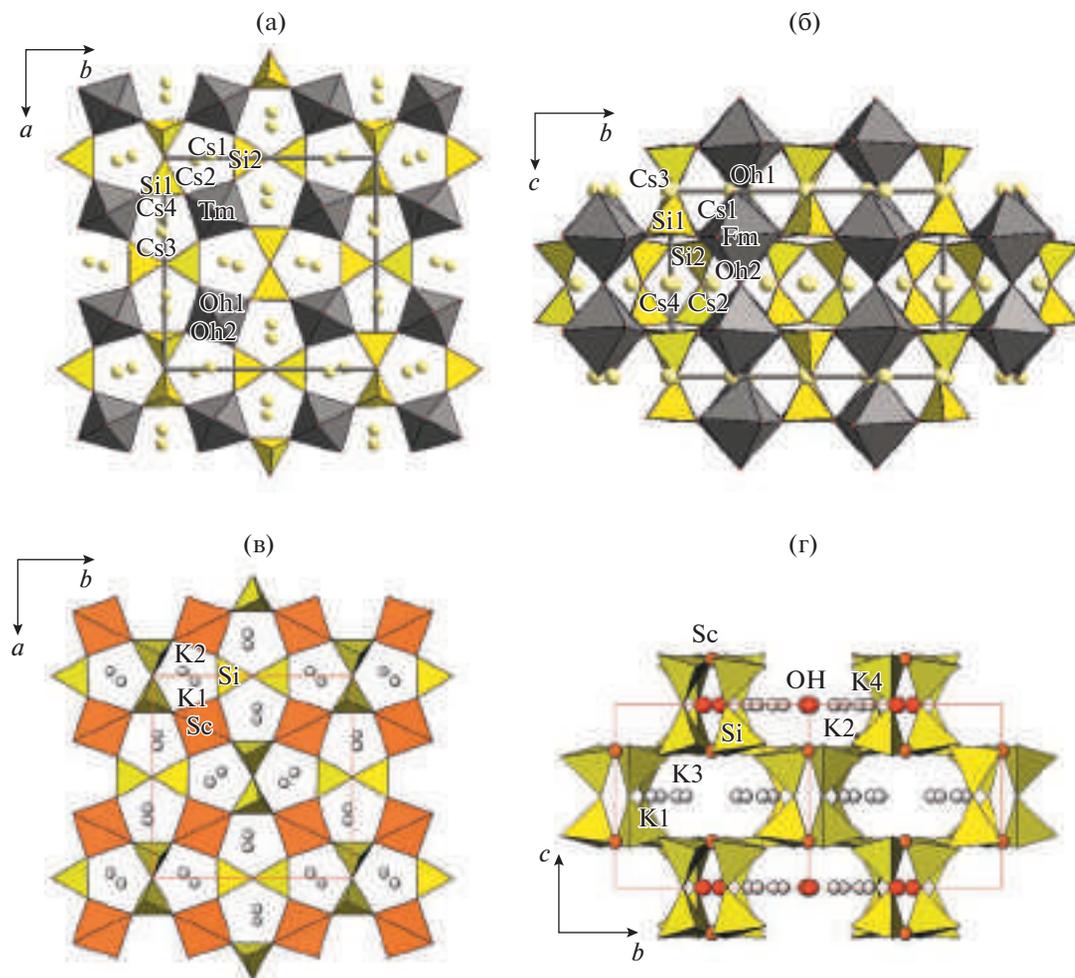
Скандий – элемент-аналог REE – характеризуется наименьшим среди них ионным радиусом и наиболее простым электронным строением. Вершины полиэдров и атомы Cs в Cs, Tm-силикате отстоят друг от друга дальше, чем вершины аналогичных полиэдров и атомы K в K, Sc-силикате. Последний был охарактеризован в [27] как полисинтетический двойник прорастания, в котором близкие по объему компоненты двойникуются плоскостью (1 $\bar{1}$ 0). Для двух новых силикатов закон двойниковогоания определен как поворот на 90° вокруг оси [001]. Оба закона в программе Jana2006 задаются матрицами для преобразования индексов дифракционных рефлексов и приводят к одному результату при уточнении структурной модели. Физически кристаллы двойникуются скорее всего по плоскости, как предполагалось в [27] для K, Sc-силиката.

Силикат K<sub>2</sub>Sc[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]F [28] обладает несоразмерно модулированной структурой. Симметрия

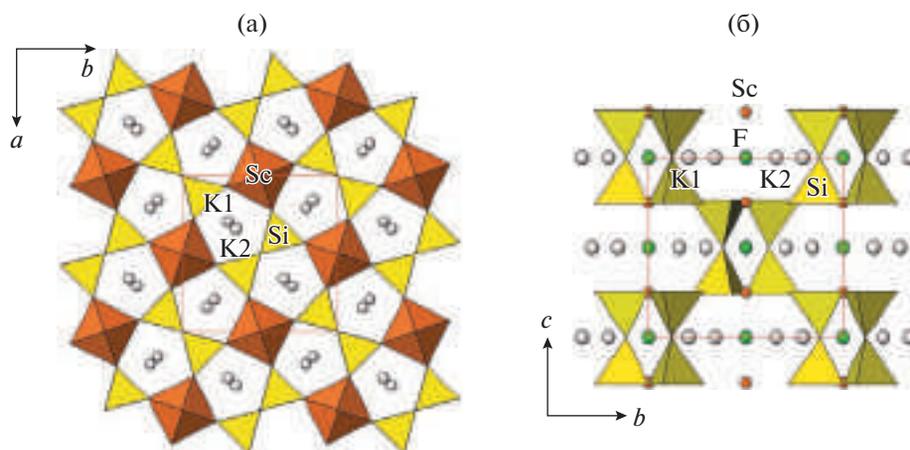
кристалла представлена (3 + 2)D-группой симметрии  $P4_2/mnm(\alpha, \alpha, 0)000s(-\alpha, \alpha, 0)0000$  в рамках “малой” ячейки с параметрами  $a = 8.9878(1)$ ,  $c = 8.2694(2)$  Å. Группа симметрии  $P4_2/mnm$  базисной структуры та же, что была выбрана на первом этапе для Cs, Tm-силиката, а расхождение в параметрах ячейки обусловлено различием ионных радиусов Cs и K, а также Tm и Sc. Волновые векторы модуляции  $\mathbf{q}_1 = 0.2982(4)(\mathbf{a}^* + \mathbf{b}^*)$  и  $\mathbf{q}_2 = 0.2982(4)(-\mathbf{a}^* + \mathbf{b}^*)$  равны по длине и ориентированы во взаимно перпендикулярных направлениях, будучи связанными четверной осью симметрии. Базисная структура, установленная в “малой” тетрагональной ячейке (рис. 2), является тетрагональным аналогом ромбических сверхструктур, рассмотренных выше. Параметры (3 + 2)D-структуры, уточненной в [28] с R-фактором 5.14%, были использованы для характеристики межатомных расстояний и координационного окружения катионов на разных участках периода модуляционной волны в реальном кристалле. По аналогии со структурами упомянутых выше силикатов не исключаем для структуры K<sub>2</sub>Sc[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]F возможность понижения симметрии до ромбической и двойниковогоания одним из утраченных элементов тетрагональной симметрии. Не подвергая сомнению результаты [28], можно было бы попытаться упростить модель. В качестве группы симметрии для базисной структуры можно выбрать ромбическую подгруппу  $Pnmm$  (№ 58) группы  $P4_2/mnm$ , симметрию модулированной структуры описать группой (3 + 1)D симметрии  $Pnmm(\alpha, \beta, 0)000$  с волновым вектором  $\mathbf{q} = 0.2982(4)(\mathbf{a}^* + \mathbf{b}^*)$  и дополнить модель двойниковой матрицей, определяющей поворот на 90° вокруг оси [001].

Рассмотрение сходных структур силикатов показывает, что проекция на плоскость  $ab$  структуры фресноита Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> [29] ( $a = 8.516$ ,  $c = 5.218$  Å,  $P4bm$ ) выглядит практически аналогично соответствующей проекции новой структуры (рис. 1a, 3a). Принципиальное различие состоит в том, что атомы Ti находятся в полукктаэдрах, а вместо колец имеются диортогруппы, что обусловлено отсутствием зеркальной плоскости: смешанные слои остаются полярными и не соединяются в каркас (рис. 3б).

Структуры K<sub>4</sub>Sc<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>) и тетрагонального мелилита Ca<sub>2</sub>Mg[Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>] [30] ( $a = 7.860$ ,  $c = 5.024$  Å,  $P\bar{4}2_1m$ ) сопоставлены в [27]. Показано, что основное различие состоит в замене крупного мелилитового MgO<sub>4</sub>-тетраэдра на еще более крупный полиэдр – октаэдр (рис. 4). Для мелилитов характерны несоразмерные модуляции.



**Рис. 1.** Кристаллические структуры  $\text{Cs}_4\text{Tm}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}](\text{OH})_2$  и  $\text{K}_4\text{Sc}_2(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{12})$  [27] в проекциях на плоскости  $ab$  (а, в) и  $bc$  (б, г). Показаны  $\text{SiO}_4$ -тетраэдры,  $\text{TmO}_4(\text{OH})_2$ - и  $\text{ScO}_4(\text{OH})_2$ -октаэдры; атомы Tm, Sc, Cs, K и OH-группы изображены шарами.



**Рис. 2.** Базисная структура несоразмерно модулированного кристалла  $\text{K}_2\text{Sc}(\text{Si}_2\text{O}_6)\text{F}$  в проекциях на плоскости  $ab$  (а) и  $bc$  (б). Показаны  $\text{SiO}_4$ -тетраэдры,  $\text{ScO}_4\text{F}_2$ -октаэдры; атомы Sc, K и F изображены шарами.

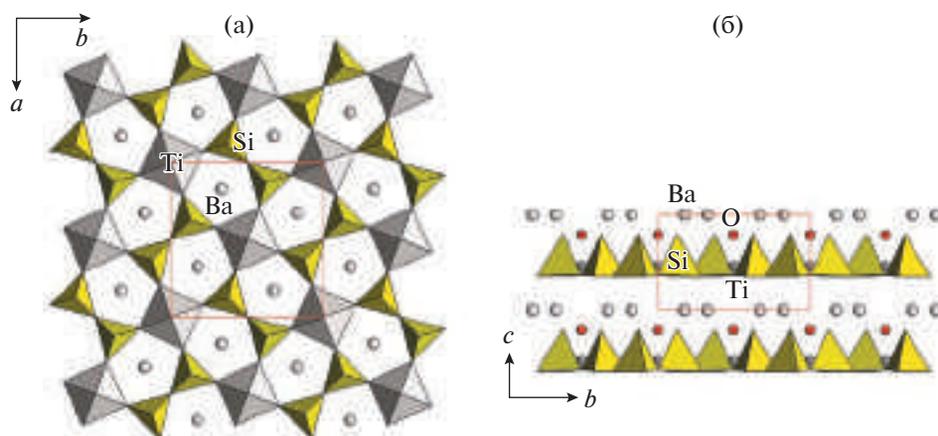


Рис. 3. Проекция кристаллической структуры фресноита на плоскость:  $ab$  (а),  $bc$  (б). Показаны  $SiO_4$ -тетраэдры,  $TiO_5$ -полуоктаэдры; атомы  $Ba$ ,  $Ti$  изображены шарами.

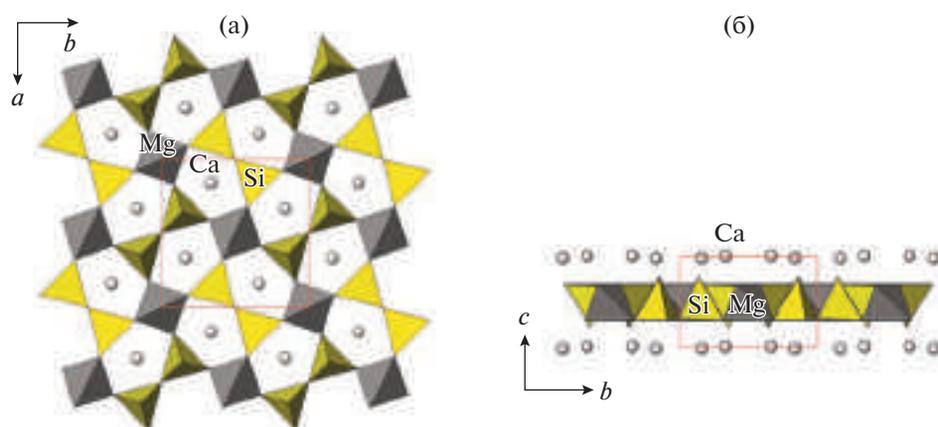


Рис. 4. Проекция кристаллической структуры мелилита на плоскость:  $ab$  (а),  $bc$  (б). Показаны  $SiO_4$ - и  $MgO_4$ -тетраэдры; атомы  $Ca$  изображены шарами.

## ВЫВОДЫ

Получены и структурно изучены новые силикаты  $Cs_4Tm_2[Si_4O_{12}](OH)_2$  и  $Cs_4(Tm, Tb)_2[Si_4O_{12}](OH)_2$ . Выявлена структурная аналогия между ними и ранее изученными силикатами  $K_4Sc_2(OH)_2(Si_4O_{12})$  и  $K_2Sc[Si_2O_6]F$ . Показано, что понижение симметрии новых силикатов от тетрагональной до ромбической сопровождается двойникованием по утраченному элементу тетрагональной симметрии. Структуры новых кольцевых силикатов родственны структурам фресноита и тетрагонального мелилита.

Авторы выражают благодарность Н.В. Зубковой за помощь в получении экспериментальных данных, а также сотрудникам лаборатории локальных методов исследования вещества МГУ за определение состава кристаллов.

Проведенный Н.Б. Болотиной анализ двойниковой структуры силикатов выполнен при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН. Получение экспериментальных данных при низких температурах Л.В. Зориной частично выполнено в рамках госзадания ИФТТ РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC). Inorganic Crystal Structure Data Base – ICSD. <https://www.ccdc.cam.ac.uk/>, <http://www.fiz-karlsruhe.de>
2. Пуцаровский Д.Ю. // Структурная минералогия силикатов и их синтетических аналогов. М.: Недра, 1986. 160 с.

3. Crystallography Open Database. crystallography.net/cod
4. *Mueller-Bunz H., Schleid T.* // *Z. Anorg. All. Chem.* 1999. B. 625. S. 613.
5. *Garra W., Marchetti F., Merlino S.* // *J. Solid State Chem.* 2009. V. 182. P. 1529.
6. *Kahlenberg V., Aichholzer P.* // *Acta Cryst. E.* 2014. V. 70. P. i34.
7. *Fleet M.E., Liu X.* // *Am. Mineral.* 2004. V. 89. P. 396.
8. *Vidican I., Smith M.D., zur Loye H.C.* // *J. Solid State Chem.* 2003. V. 170. P. 203.
9. *Fleet M.E., Liu X.* // *Z. Krist.* 2003. B. 218. S. 795.
10. *Sieke C., Hartenbach I., Schleid T.* // *Z. Natur. B.* 2002. B. 57. S. 1427.
11. *Ananias D., Kostova M., Paz F.A.A. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. P. 10410.
12. *Hartenbach I., Lissner F., Schleid T.* // *Z. Natur. B.* 2003. B. 58. S. 925.
13. *Fulle K., Sanjeewa L.D., McMillen C.D., Kolis J.W.* // *Acta Cryst. B.* 2017. V. 73. P. 907.
14. *Topnikova A.P., Belokoneva E.L., Dimitrova et al.* // *Crystallography Reports.* 2016. V. 61. № 4. P. 566.
15. *Lee Ch.-Sh., Liao Yu.-C., Hsu J.-T. et al.* // *Inorg. Chem.* 2008. V. 47. P. 1910.
16. *Bao X., Liu X., Liu X.* // *RSC Adv.* 2017. V. 7. P. 50195.
17. *Wang G., Li J., Yu J. et al.* // *Chem. Mat.* 2006. V. 18. P. 5637.
18. *Morrison G., Latshaw A.M., Spagnuolo N.R., Zur Loye H.-C.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. № 41. P. 14743.
19. *Zhao X., Li J., Chen P. et al.* // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. P. 9833.
20. *Ananias D., Ferreira A., Rocha J. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. V. 123. P. 5735.
21. Agilent Technologies, CrysAlisPro Software System, version 1.171.3735. Agilent Technologies UK Ltd. Oxford, UK, 2014.
22. *Sheldrick G.M.* // *Acta Cryst. A.* 2008. V. 64. P. 112.
23. *Farrugia L.J.* // *J. Appl. Cryst.* 2012. V. 45. P. 849.
24. *Sheldrick G.M.* // *Acta Cryst. C.* 2015. V. 71. P. 3.
25. *Petříček V., Dušek M., Palatinus L.* // *Z. Kristallogr.* 2014. B. 229. S. 345.
26. *Dowty E.* // ATOMS. Shape Software, Kingsport, Tennessee, USA, 2006.
27. *Пятенко Ю.А., Воронков А.А., Жданова Т.А.* // *Докл. АН СССР.* 1979. Т. 248. С. 868.
28. *Hejny C., Kahlenberg V., Eberhard T., Krüger H.* // *Acta Cryst. B.* 2016. V. 72. P. 209.
29. *Masse R., Grenier J.C., Durif A.* // *Bull. Soc. Franc. Mineral. Crist.* 1967. V. 90. P. 20.
30. *Bindi L., Bonazzi P., Dusek M. et al.* // *Acta Cryst. B.* 2001. V. 57. P. 739.