

УДК 548.734.3:548.736.64

УТОЧНЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ В ДВОЙНОМ ОКСИДЕ Nb—Mo

© 2008 Т.Ю. Кардаш, Л.М. Плясова*, В.М. Бондарева, А.Н. Шмаков

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 23 октября 2007 г.

По данным порошковой дифрактометрии с использованием синхротронного излучения и эффекта аномального рассеяния уточнена структура двойного оксида $Nb_2Mo_3O_{14}$, для которого найдена пространственная группа $P\bar{4}2_1m$. Показано, что в тетрагональной элементарной ячейке с параметрами $a = 23,173$, $c = 4,0027 \text{ \AA}$ ионы Nb^{5+} и Mo^{6+} статистически распределены в октаэдрах MO_6 и пентагональных бипирамидах MO_7 полигонно-сетчатой структуры типа Mo_5O_{14} .

Ключевые слова: порошковая дифрактометрия, метод Ритвельда, аномальное рассеяние рентгеновских лучей, структура $Nb_2Mo_3O_{14}$.

ВВЕДЕНИЕ

Семейство полигонно-сетчатых структур характеризуется присутствием в структуре сложных по мотивам плоских сеток, образованных сопряженными по вершинам или по ребрам полиэдрами [1]. Особенностью некоторых из этих соединений является присутствие металла в кислородном окружении из семи ионов кислорода. Эти полиэдры имеют форму искаженных пентагональных бипирамид. Каждая бипирамида сочленяется по ребрам в своей экваториальной плоскости с пятью октаэдрами. Такие "звезды" из полиэдров составляют основу полигонной сетки. В третьем направлении сетки объединяются общими вершинами. К этому семейству принадлежат оксиды со структурами типа Mo_5O_{14} , $Mo_{17}O_{47}$, а также целый ряд смешанных оксидов молибдена с Nb, V, Ta и W [1–7].

Интерес к этим соединениям вызван тем, что полигонно-сетчатые структуры на основе промотированных нестехиометрических оксидов молибдена являются перспективными катализаторами как процессов парциального окисления легких углеводородов (этана и пропана) [8, 9], так и окисления акролена в акриловую кислоту [10].

Так, тройной оксид V—Mo—Nb со структурой типа Mo_5O_{14} является активной фазой в процессе окислительного аммонолиза этана в ацетонитрил [11]. Для выявления роли каждого компонента в каталитической реакции важно знать распределение катионов в структуре. Поскольку в [12] показано, что активная фаза в этих катализаторах формируется на основе бинарного соединения Nb—Mo, то в данной работе мы представим результаты по исследованию распределения катионов Nb^{5+} и Mo^{6+} в структуре $Mo_3Nb_2O_{14}$.

Двойной оксид Nb—Mo состава $Mo_3Nb_2O_{14}$ известен достаточно давно [5, 13, 14]. Он отнесен к структурному типу Mo_5O_{14} [2]. В работе [13] представлены дифракционные данные, определены параметры тетрагональной элементарной ячейки ($a = 23,12 \pm 0,01$, $c = 3,995 \pm 0,005 \text{ \AA}$). В [14] приведен расчет полного профиля дифрактограммы в рамках пространственной группы $P4/mbm$ (№ 127) с параметрами элементарной ячейки $a = 23,150(6)$ и $c = 3,998(4) \text{ \AA}$, что подтвердило принадлежность $Mo_3Nb_2O_{14}$ к структурному типу Mo_5O_{14} . Однако до сих пор распределение катионов Nb^{5+} и Mo^{6+} по кристаллографическим позициям не определено, по-

* E-mail: pls@catalysis.ru

сколькx из-за близкой рассеивающей способности Mo и Nb неразличимы в обычном рентгеноструктурном эксперименте. Поэтому для решения этой проблемы нами использован эффект аномального рассеяния вблизи края поглощения ниобия, и затем проведено уточнение структуры методом Ритвельда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Двойное соединение Nb—Mo было получено, согласно [5, 13, 14], прокалкой смеси оксидов MoO₃ и Nb₂O₅ в молярном соотношении 3:1 в откачанной кварцевой ампуле при температуре 700 °C в течение 7 ч.

Химический состав полученного поликристаллического материала определяли методом атомной эмиссии с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой.

Экспериментальные данные для уточнения структуры получены на прецизионном дифрактометре в Сибирском центре синхротронного излучения ИЯФ СО РАН на станции "Аномальное рассеяние" на длине волны $\lambda = 1,5393 \text{ \AA}$. Съёмки проводили в интервале углов 5—90° с шагом 0,02° в шкале углов 2 θ .

При съёмке дифрактограмм методом аномального рассеяния использовали длины волн $\lambda = 0,6535$ и $0,6517 \text{ \AA}$, соответствующих аномальному и нормальному рассеянию атомов Nb.

Индексирование дифрактограмм и уточнение параметров решетки проводили по программам ПОЛИКРИСТАЛЛ [15] и PCW [16]. Уточнение структуры по порошковым данным проведено по программе FullProf с пользовательским интерфейсом WinPlotr [17].

Электронно-микроскопические снимки получены на электронном микроскопе JEM-2010 (JEOL, Japan) с разрешением 1,4 Å и максимальным напряжением 200 кВ. Микроскоп оснащен приставкой для локального энергодисперсионного анализа химического состава (EDAX-spectrometer). Обзорные снимки морфологии частиц получены с использованием сканирующего микроскопа LEO1430 с разрешением на тест-объекте 50 Å.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные химического анализа поликристаллического материала показали хорошее соответствие химического состава идеальной стехиометрии Mo₃Nb₂O₁₄ (Mo:Nb = 1:0,64).

По сравнению с идеальной стехиометрией наблюдается небольшой недостаток пятивалентных катионов Nb. Согласно [13] компенсация заряда может происходить за счет восстановления молибдена до Mo⁵⁺, что и обуславливает зеленое окрашивание оксида. Однако подобные небольшие отклонения в стехиометрии не влияют на рентгенографические характеристики, и в дальнейшем будем считать соотношение Mo и Nb в образце равным 3:2.

Как показал микрондовый анализ, полученный материал является гомогенным по химическому составу и представляет собой агрегаты из сросшихся пластинок размером в несколько микрон (рис. 1, а). По данным просвечивающей электронной микроскопии образец является хорошо окристаллизованным (см. рис. 1, б).

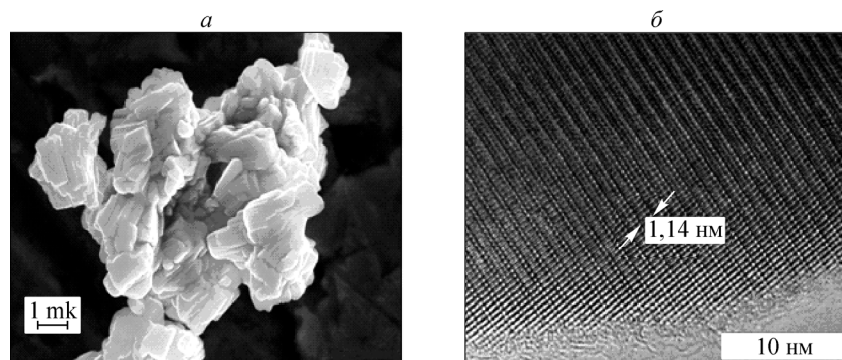


Рис. 1. Оксид Nb₂Mo₃O₁₄: данные сканирующей электронной микроскопии — а, данные просвечивающей электронной микроскопии, плоскость (010) — б

Т а б л и ц а 1

Положения дифракционных рефлексов и их интенсивности для структуры типа Mo₅O₁₄ в двух различных установках. Наиболее характерный фрагмент рентгенограммы

<i>hkl</i>	Пр. гр. <i>P4/mbm</i> (№ 127)			Пр. гр. <i>P$\bar{4}2_1m$</i> (№ 113)			<i>hkl</i>	Пр. гр. <i>P4/mbm</i> (№ 127)			Пр. гр. <i>P$\bar{4}2_1m$</i> (№ 113)		
	2 θ , град.	<i>d</i> , Å	<i>I/I</i> ₀ , %	2 θ , град.	<i>d</i> , Å	<i>I/I</i> ₀ , %		2 θ , град.	<i>d</i> , Å	<i>I/I</i> ₀ , %	2 θ , град.	<i>d</i> , Å	<i>I/I</i> ₀ , %
0 0 1	22,168	4,0027	100,0	22,168	4,0027	100,0	2 0 1	23,471	3,7833	1,1	23,471	3,7833	1,1
5 3 0	22,329	3,9741	1,4	22,329	3,9741	1,4	2 1 1	23,786	3,7339	0,9	23,786	3,7339	2,4
1 0 1	—	—	—	22,500	3,9442	1,6	6 2 0	24,247	3,6640	5,6	24,247	3,6640	5,6
1 1 1	22,828	3,8884	0,06	22,828	3,8884	11,9	5 4 0	24,553	3,6190	58,0	24,553	3,6190	58,0
6 0 0	22,985	3,8622	25,9	22,985	3,8622	25,9	2 2 1	24,709	3,5964	0,01	24,709	3,5964	1,8
6 1 0	23,307	3,8296	7,6	23,307	3,8296	7,6	3 0 1	—	—	—	25,010	3,5539	0,3

Выбор пространственной группы. Обзор и расчет дифрактограмм показал соответствие с данными для тетрагонального оксида Nb—Mo с соотношением Mo:Nb, равным 3:2 [13].

Уточнение параметров тетрагональной решетки полученного нами соединения показало значения $a = 23,173 \pm 0,003$, $c = 4,0027 \pm 0,0005$ Å, близкие к литературным данным для Nb₃Mo₂O₁₄. На электронно-микроскопическом снимке (см. рис. 1, б) в плоскости (010) наблюдаются взаимно перпендикулярные атомные слои: в одном направлении с периодом повторяемости $\approx 11,6$ Å, что соответствует величине $a/2$, а в перпендикулярном направлении расстояние между слоями $\approx 4,0$ Å, что соответствует параметру c элементарной ячейки.

Отметим, что параметр элементарной ячейки a для оксида Nb—Mo, приведенный в [13] и найденный нами, в 2 раза меньше, чем у Mo₅O₁₄ по Килборгу [2], где $a = 45,99$ Å.

Структура Mo₅O₁₄ определена в 1963 г. Килборгом только частично — в плоскости ab для подрешетки $P4g$ [1]. При переходе к трехмерной решетке, учитывая межатомные расстояния металл—кислород и параметр $c \approx 4,00$ Å, была введена плоскость, перпендикулярная оси четвертого порядка для фиксации координаты z атомов кислорода. Поэтому половина атомов кислорода в ячейке оксида Mo₅O₁₄ имеет координаты $z = 0$, половина — $z = 0,5$ и выбрана пространственная группа $P4/mbm$. Однако атомы молибдена смещены из центров полиэдров и плоскостей симметрии, перпендикулярных оси c , что приводит к появлению отраженного от плоскости второго атома Mo и недопустимо укороченных расстояний Mo—Mo (менее 1 Å). Поэтому Килборгом для получения формулы Mo₅O₁₄ и корректных расстояний Mo—Mo введены факторы заполнения позиций атомом молибдена, равные 0,25, а параметры a и b элементарной ячейки удвоены. Если убрать плоскость, перпендикулярную оси z , то пространственная группа преобразуется из $P4/mbm$ (№ 127) в $P\bar{4}2_1m$ (№ 113), при этом атомы, смещенные с плоскости, перпендикулярной оси z , не будут отражаться в плоскости симметрии и давать укороченные расстояния M—M. Такая пространственная группа определена для оксида W₅O₁₄ [7] того же структурного типа, но с параметром тетрагональной ячейки $a = 23,33$ Å.

Рентгенографически различить эти две пространственные группы затруднительно. При переходе от пространственной группы $P4/mbm$ к $P\bar{4}2_1m$ должны появляться дополнительные рефлексы типа $(h0l)$, где $h = 2n + 1$, интенсивность которых около 1,0 % (I/I_0) (табл. 1), т.е. они находятся на уровне фона и установить наличие или отсутствие рефлексов $(h0k)$ с нечетным h крайне сложно. Теоретический расчет дифрактограмм оксида Nb—Mo в пространственных группах $P4/mbm$ и $P\bar{4}2_1m$ дает практически одинаковые результаты. Однозначно определить пространственную группу этого соединения, вероятно, возможно, получив монокристалл данного состава, однако это выходит за рамки настоящей работы, в которой мы на основе проведенного кристаллохимического анализа и анализа экспериментальных дифрактограмм выбрали пространственную группу $P\bar{4}2_1m$ (№ 113) для дальнейшего уточнения структуры Nb₂Mo₃O₁₄.

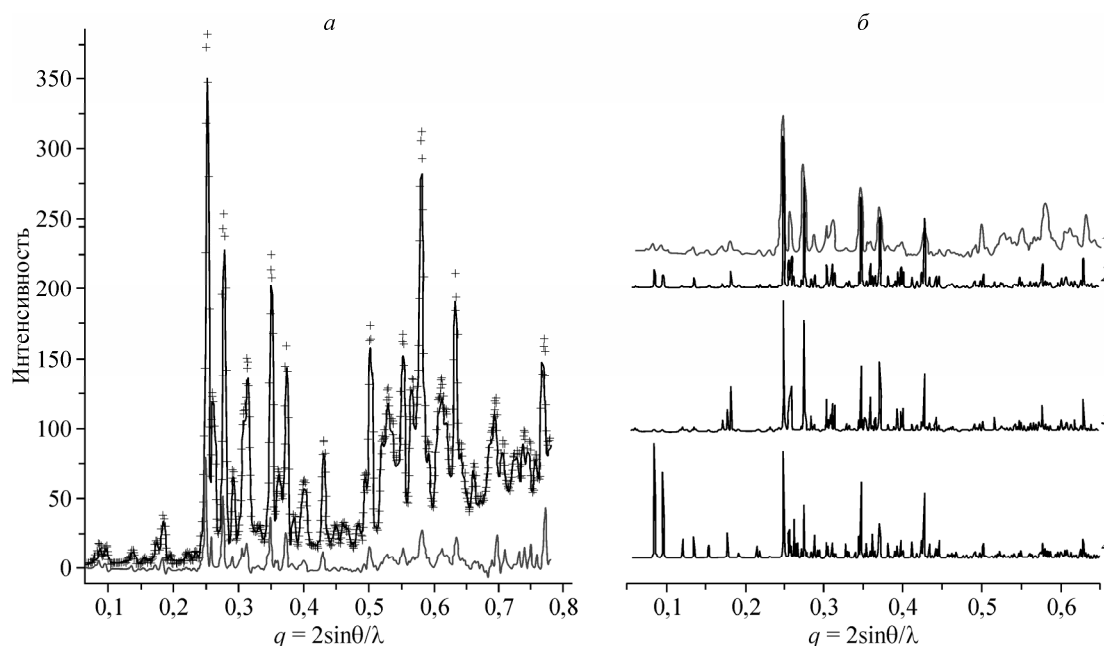


Рис. 2. Данные аномального рассеяния для оксида $\text{Nb}_2\text{Mo}_3\text{O}_{14}$: *a* — кривая нормального рассеяния вдали от края поглощения Nb (+), кривая аномального рассеяния вблизи края поглощения Nb (—) и разностная кривая (—); *б*: 1 — разностная экспериментальная кривая рассеяния, 2 — теоретическая кривая рассеяния при статистическом распределении Nb в структуре, 3 — теоретическая кривая рассеяния при заполнении всех пентагональных бипирамид ниобием и статистическим распределением оставшихся атомов в сетке октаэдров, 4 — теоретическая кривая рассеяния при заполнении ниобием только октаэдрических позиций

Локализация Nb методом аномального рассеивания. Кривые рассеяния для оксида Nb—Mo в области нормального и аномального рассеяния атомов ниобия (в области аномального и нормального рассеяния атомов ниобия), а также разностная кривая, соответствующая рассеянию только от атомов ниобия, приведены на рис. 2, *a*.

Согласно литературным данным о распределении катионов в полигонно-сетчатых структурах, родственных структуре Mo_5O_{14} , можно предположить 3 наиболее вероятных варианта распределения катионов Nb:

1) статистическое распределение атомов ниобия в структуре, как в случае оксида $\text{Nb}_{16}\text{W}_{18}\text{O}_{94}$ [18];

2) часть атомов ниобия занимает все позиции в пентагональных бипирамидах, а остальные статистически распределены по октаэдрическим положениям. Подобное распределение ниобия наблюдается в соединении состава $\text{Nb}_8\text{W}_9\text{O}_{47}$ [19];

3) отсутствие ниобия в полиэдрах MO_7 , занятых только атомами молибдена, и статистическое распределение атомов ниобия и молибдена по октаэдрическим позициям.

Согласно предложенным моделям рассчитаны теоретические кривые рассеяния от катионной подрешетки структуры M_5O_{14} с различным заполнением катионных позиций. Полученные кривые (2—4), а также экспериментальная кривая рассеяния (1) от атомов ниобия приведены на рис. 2, *б*. Видно, что экспериментальная кривая рассеивания лучше всего соответствует модели статистического распределения атомов ниобия в структуре. Отсутствие ниобия в одной или нескольких кристаллографических позициях приводит к значительному перераспределению интенсивности рассеяния. Таким образом, можно сделать вывод о статистическом распределении катионов ниобия в структуре оксида $\text{Mo}_3\text{Nb}_2\text{O}_{14}$. Подобное статистическое распределение атомов наблюдалось в аналогичной полигонно-сетчатой структуре оксида $\text{Nb}_{16}\text{W}_{18}\text{O}_{94}$.

Т а б л и ц а 2

Кристаллографические характеристики оксида Nb—Mo

Состав	Nb ₂ Mo ₃ O ₁₄
Сингония	Тетрагональная
Пр. гр.	$P\bar{4}2_1m$ (№ 113)
Параметры элементарной ячейки	$a = 23,173 \pm 0,002 \text{ \AA}$ $c = 4,0027 \pm 0,0005 \text{ \AA}$
Объем, \AA^3	2149,5
Z	8

Т а б л и ц а 3

Статистические параметры соответствия расчетной и экспериментальной рентгенограмм

Статистические параметры	Nb ₂ Mo ₃ O ₁₄
χ^2	1,59
R_p	12,60
R_I	7,95

Уточнение структуры методом анализа полного профиля рентгенограммы. Для получения полной структурной информации об оксиде Mo₃Nb₂O₁₄ нами проведено уточнение структуры методом Ритвельда. В качестве стартовой модели была взята структура Mo₅O₁₄ с пространственной группой $P\bar{4}2_1m$, полученными при уточнении параметрами решетки для Nb₂Mo₃O₁₄ и со статистическим распределением атомов Nb и Mo по кристаллографическим позициям. Кристаллографические данные для оксида Nb₂Mo₃O₁₄ представлены в табл. 2.

На начальном этапе уточняли положения фона, нуля и масштаб рентгенограммы. После этого уточняли параметры решетки. R_I -фактор на этом этапе составил 20 %. Затем уточняли позиции катионов и координаты атомов кислорода. При этом, если координаты x и y менялись незначительно, то в наибольшей степени менялись координаты z .

Для описания профиля линий использовали функцию псевдо-Войта с дополнительными поправками на асимметричность линий на малых углах.

После уточнения профильных параметров R_I -фактор уменьшился до 10 %.

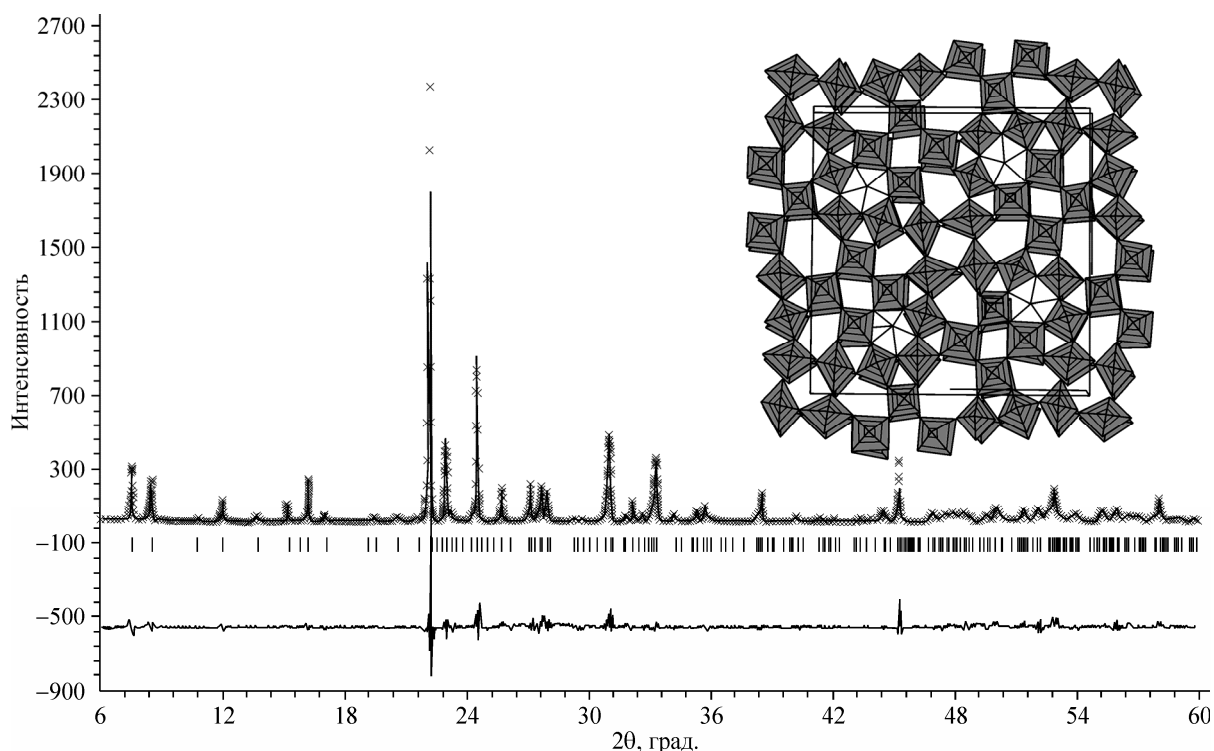


Рис. 3. Уточнение структуры Nb₂Mo₃O₁₄ методом Ритвельда. Расчетный профиль (×), экспериментальная рентгенограмма (—) и разностная кривая (---) оксида Nb—Mo. На вставке справа вверху показана структура типа Mo₅O₁₄ в проекции на плоскость ab

На последнем этапе уточняли оставшиеся коэффициенты фона. Уточнения тепловых параметров не проводили. Они взяты равными 0,70 для атома Мо и 0,25 для атомов О, в согласии с данными работы [14].

Статистические параметры соответствия расчетной и экспериментальной рентгенограммы на последнем этапе уточнения приведены в табл. 3. Полученные значения говорят о хорошем соответствии расчетного и экспериментального профиля.

На рис. 3 представлены расчетный и экспериментальный профили соединения Nb—Мо, а также разностная кривая при заключительном R_I -факторе около 8 %. Наибольшее отклонение наблюдается для пика 001 с максимальной интенсивностью, в остальном имеет место хорошее соответствие модельной и экспериментальной рентгенограмм. Это может быть связано с ориентационным эффектом (текстурой) в образце. Однако тест на наличие этого эффекта не привел к улучшению результатов.

При детальном анализе расчетного и экспериментального профилей видно, что пики с индексами $00l$ имеют меньшую полуширину, чем пики $hk0$. Это препятствует дальнейшему уточнению. Мы предполагаем, что это может быть связано с анизотропией размеров кристаллитов. На рис. 1, а видно, что образец состоит из сростков тонких ($< 0,1$ мкм) пластин площадью ~ 1 — 2 мкм.

В табл. 4 приведены координаты всех независимых атомов x , y , z , кратность позиции, коэффициент заполнения позиций и изотропные тепловые параметры при заключительном факторе расходимости $R_I = 8$ %.

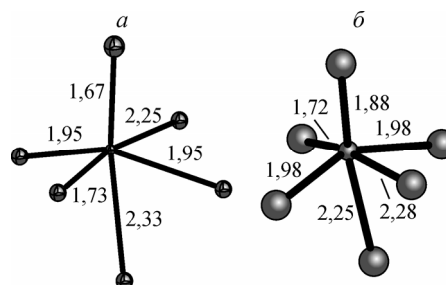
Значения расстояний металл—кислород лежат в интервале 1,62—2,51 Å, что согласуется с литературными данными для нестехиометрических оксидов молибдена [1—3].

Т а б л и ц а 4

Координаты атомов, кратность позиций, тепловые параметры и заполнение позиций в оксиде Мо—Nb.
В качестве атома М обозначена позиция, занятая атомами молибдена и ниобия (0,6Мо + 0,4Nb)

№	Атом	Кратность позиции	x/a	y/a	z/c	$U_{\text{изо}}$	Заполнение
1	M1	4	0,799(7)	0,299(7)	0,420(7)	0,70	1,00
2	M2	4	0,900(7)	0,400(7)	0,502(2)	0,70	1,00
3	M3	8	0,048(4)	0,338(3)	0,470(8)	0,70	1,00
4	M4	8	0,081(7)	0,082(0)	0,519(4)	0,70	1,00
5	M5	8	0,158(2)	0,220(6)	0,451(8)	0,70	1,00
6	M6	8	0,238(9)	0,075(3)	0,410(4)	0,70	1,00
7	O1	4	0,789(4)	0,289(4)	0,824(4)	0,25	1,00
8	O2	4	0,101(5)	0,601(5)	0,068(8)	0,25	1,00
9	O3	8	0,155(4)	0,452(6)	0,890(3)	0,25	1,00
10	O4	8	0,429(3)	0,415(6)	0,043(4)	0,25	1,00
11	O5	8	0,284(2)	0,339(5)	0,960(6)	0,25	1,00
12	O6	8	0,424(0)	0,258(9)	0,944(0)	0,25	1,00
13	O7	4	0,407(8)	0,907(8)	0,547(0)	0,25	1,00
14	O8	4	0,264(5)	0,764(5)	0,478(7)	0,25	1,00
15	O9	8	0,491(4)	0,235(1)	0,402(3)	0,25	1,00
16	O10	8	0,421(8)	0,487(9)	0,435(6)	0,25	1,00
17	O11	8	0,337(7)	0,403(6)	0,494(5)	0,25	1,00
18	O12	8	0,215(6)	0,388(7)	0,514(9)	0,25	1,00
19	O13	8	0,432(5)	0,341(5)	0,585(8)	0,25	1,00
20	O14	8	0,335(5)	0,278(0)	0,433(8)	0,25	1,00
21	O15	8	0,382(9)	0,186(8)	0,506(9)	0,25	1,00
22	O16	8	0,479(4)	0,113(5)	0,528(6)	0,25	1,00

Рис. 4. Координационные полиэдры Mo в MoO_3 — а, Nb в Nb_2O_5 [1] — б



Таким образом, для структуры $\text{Nb}_2\text{Mo}_3\text{O}_{14}$ характерны октаэдры MO_6 и полиэдры MO_7 . Полиэдры MO_7 имеют форму искаженных пентагональных бипирамид. Каждая бипирамида сочленяется по ребрам своей экваториальной плоскости с пятью октаэдрами. Эти структурные фрагменты соединяются между собой через вершины одиночных октаэдров, формируя полигональные сетки в плоскости ab . В сетке структуры типа M_5O_{14} возникают шестиугольные петли, не заполненные атомами металла. Поскольку сетки накладываются друг на друга трансляционно, в структуре образуются шестиугольные каналы, проходящие через всю структуру. Катионы Nb могут находиться как в кислородных октаэдрах, так и в пентагональных бипирамидах.

Возможность замещения ниобием атомов молибдена в структурах следует из кристаллохимического сходства этих металлов [1]. На рис. 4 представлены длины связей M—O в октаэдрах в структурах MoO_3 и Nb_2O_5 . Наблюдается схожее взаимное расположение коротких и длинных связей M—O в этих октаэдрах. В *транс*-положении к самой короткой связи M—O находится самая длинная "шестая" связь M—O как в молибденовом, так и в ниобиевом октаэдре. В *транс*-положении ко второй по длине связи M—O — "пятая" связь M—O; равные и промежуточные по длине связи находятся в *транс*-положении друг к другу. Наиболее значительные смещения металла из центра наблюдаются для пентагональных бипирамид. Как отмечено в [1], смещение металла из центра кислородного полиэдра является одной из главных особенностей стереохимии молибдена и соседних по периодической таблице металлов: Nb, W, V, Cr, и Ta.

Полученная в данной работе эталонная дифрактограмма $\text{Nb}_2\text{Mo}_3\text{O}_{14}$ принята Международным центром дифракционных данных (ICDD) для публикации в базе данных PDF-2 (карточка 57-1100).

Авторы благодарят Н.А. Рудину и А.В. Ищенко за выполнение микроскопических снимков.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 07-03-00203) и Международного центра ICDD (грант 06-03).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Порай-Коциц М.А., Атовмян Л.О. Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена. — М.: Наука, 1974.
2. Kilborg L. // Arkiv Kemi. — 1963. — **21**. — P. 427.
3. Kilborg L. // Ibid. — P. 471.
4. Ekstrom T., Nygen M. // Acta Chem. Scand. — 1972. — **26**. — P. 1827.
5. Ekstrom T., Tilley R.J.D. // J. Solid State Chem. — 1976. — **19**. — P. 125.
6. Ekstrom T. // Mat. Res. Bull. — 1972. — **7**. — P. 19.
7. McColm I.J., Steadman R., Wilson S.J. // J. Solid State Chem. — 1978. — **23**. — P. 33.
8. Holmes S.A., Al-Saeedi J., Gulians V.X. et al. // Catal. Today. — 2001. — **67**, N 4. — P. 403.
9. Merzuoki M., Taouk B., Monceaux L. et al. // Stud. Surf. Sci. Catal. — 1992. — **72**. — P. 165.
10. Knobl S., Zenkovets G.A., Kryukova G.N. et al. // J. Catal. — 2003. — **215**. — P. 177.
11. Bondareva V.M., Andrushkevich T.V., Aleshina G.I. et al. // React. Kinet. Catal. Lett. — 2006. — **87**, N 2. — P. 337.
12. Bondareva V.M., Andrushkevich T.V., Aleshina G.I. et al. // Ibid. — **88**, N 1. — P. 183.
13. Трунов В.К., Ковба Л.М., Супоткина Е.И. // Докл. АН СССР. Сер. хим. — 1963. — **153**, № 5. — С. 1085.
14. Afanasiev P. // J. Phys. Chem. B. — 2005. — **109**. — P. 18293.
15. Соловьева Л.П., Цыбуля С.В., Заболотный В.А. "Поликристалл" — система программ для структурных расчетов. — Новосибирск: Институт катализа, 1988.
16. Klaus W., Nolze G. // J. Appl. Crystallogr. — 1996. — **29**. — P. 301.
17. Rodrigues-Carvajal J. // J. Physica B. — 1993. — **192**. — P. 55.
18. Sleight A.W. // Acta Chem. Scand. — 1966. — **20**. — P. 1102.
19. Craig D.C., Stephenson N.C. // Acta Crystallogr. — 1969. — **25**. — P. 2071.