

УДК 548.4:548.736.5:548.734.8

**ОРИЕНТАЦИОННАЯ РАЗУПОРЯДОЧЕННОСТЬ СУЛЬФАТ-ИОНОВ
В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ $\text{NH}_4\text{Al}_{0,43}\text{Fe}_{0,57}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$** **В.Х. Сабиров***Казахстанский инженерно-педагогический университет Дружбы народов, Шымкент, Республика Казахстан*

E-mail: v_sabirov@mail.ru

*Статья поступила 30 апреля 2014 г.**С доработки — 14 ноября 2014 г.*

Кристаллическая структура твердого раствора квасцов $\text{NH}_4\text{Al}_{0,43}\text{Fe}_{0,57}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (I) изучена в пр. гр. $Pa\bar{3}$ и ее максимальных подгруппах $R\bar{3}$, $P\bar{1}$ и $P1$. В центросимметричных пространственных группах сульфат-ионы занимают одну из двух взаимно противоположных ориентаций, а в триклинной группе $P1$ четыре из восьми тетраэдров имеют одну ориентацию. Генерацию второй оптической гармоники в кристалле I наблюдали при прохождении через него цуга chirпированных световых импульсов иттербиевого твердотельного лазера с диодной накачкой.

DOI: 10.15372/JSC20150413

Ключевые слова: квасцы, твердые растворы, запрещенные рентгеновские отражения, максимальные подгруппы, ориентационный беспорядок.

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы железоаммонийных квасцов являются парамагнетиками и обладают температурным магнитокалорическим эффектом [1]. Кристаллы твердых растворов квасцов, содержащие различные одновалентные или двухвалентные катионы, проявляют нелинейные оптические свойства: аномальное двупреломление [2, 3] и генерацию второй оптической гармоники [4]. В массиве рентгеновских отражений таких кристаллов присутствуют немногочисленные отражения, запрещенные в кубической пространственной группе Pa , в которой, как правило, кристаллизуются гомогенные квасцы [5].

Лазерные исследования на иттербиевом твердотельном лазере с диодной накачкой показали, что в монокристалле $\text{NH}_4\text{Al}_{0,43}\text{Fe}_{0,57}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (I) происходит генерация второй оптической гармоники ($\lambda_1 \approx 1059$ нм). С целью определения структурных беспорядков, ответственных за нелинейные свойства кристалла I, нами была изучена его кристаллическая структура в кубической пространственной группе Pa и ее максимальных подгруппах R , $P\bar{1}$ и $P1$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристаллы $\text{NH}_4\text{Al}_{0,43}\text{Fe}_{0,57}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (I) были получены путем перемешивания алюмоаммонийных и железоаммонийных квасцов в слабокислом водном растворе серной кислоты ($\text{pH} \approx 5,0$) в мольном соотношении 2:3 с последующим упариванием полученного раствора при комнатной температуре. Кристаллы I октаэдрической формы бесцветные: $a = b = c = 12,263(1) \text{ \AA}$, $V = 1844,3(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{выч.}} = 1,69 \text{ г/см}^3$.

Рентгеновский эксперимент монокристалла размером $0,3 \times 0,2 \times 0,2$ мм был проведен на дифрактометре Xcalibur, Ruby ($\lambda \text{CuK}\alpha$ -излучение, комнатная температура, $6,25 < \theta < 75,89^\circ$, $-15 \leq h \leq 15$, $-15 \leq k \leq 15$, $-15 \leq l \leq 15$, 37 700 отражений с $I \geq 2\sigma(\mathbf{I})$, графитовый монохроматор, ω -сканирование). В пространственной группе $Pa\bar{3}$ среди наблюдаемых отражений 255 являются запрещенными. Эмпирические поправки на поглощение, фактор Лоренца, а также поляризации введены по программе CrysAlisPro [6].

Расчеты проведены по программе SHELX-97 в полноматричном анизотропном приближении для всех неводородных атомов [7, 8]. Атомы Н молекул воды локализованы из разностного синтеза Фурье и в пространственных группах $Pa\bar{3}$ и $R\bar{3}$ уточнены изотропно, в группе $P\bar{1}$ — по модели наездника, а в $P1$ — не уточнялись. Атомы Н катиона NH_4^+ локализованы из разностных синтезов Фурье лишь в пространственной группе $Pa\bar{3}$, которые уточнялись моделью наездника. Для пространственной группы $P\bar{1}$ координаты атомов Н этой группы рассчитаны по данным группы $Pa\bar{3}$.

В пространственных группах $R\bar{3}$, $P\bar{1}$ и $P1$ заселенности позиций атомов Fe и Al определены в присутствии ограничения $\sin\theta/\lambda \leq 0,4$. Полученные значения заселенностей 0,57 (Fe) и 0,43 (Al) соответствуют результатам химического анализа. Окончательные уточнения структуры во всех пространственных группах проведены при этих значениях заселенностей. При уточнении структуры были использованы стандартные значения геометрических параметров SO_4 -тетраэдра. Анизотропные параметры смещения кристаллохимически эквивалентных в структуре атомов во всех группах уравнивались. Основные параметры уточнения кристаллической структуры \mathbf{I} в различных пространственных группах приведены в табл. 1, координаты атомов и изотропные параметры смещения атомов — в табл. 2, важнейшие межатомные расстояния и валентные углы — в табл. 3.

Анализ сериальных погасаний рентгеновских отражений кристалла \mathbf{I} показывает, что среди отражений кристалла \mathbf{I} присутствуют слабые, но наблюдаемые отражения с нечетными индексами h , k и l (рис. 1, *a*). Наличие таких нечетных отражений указывает на потерю кристаллической структурой винтовых осей 2_1 . Запрещенные в кубической сингонии отражения с нечетными индексами h , k и l наблюдаются и среди зональных отражений (см. рис. 1, *a*) и свидетельствуют о потере плоскости скольжения a . В результате этих потерь метрика кристалла претерпевает t -трансформацию из пространственной группы $Pa\bar{3}$ в изотрансляционную тригональную максимальную подгруппу R .

Т а б л и ц а 1

Параметры уточнения структуры \mathbf{I} в пространственных группах $Pa\bar{3}$, $R\bar{3}$, $P\bar{1}$ и $P1$

Параметр	Пространственная группа			
	$Pa\bar{3}$	$R\bar{3}$	$P\bar{1}$	$P1$
Независимые отражения, $F_0 > 4\sigma(F_0)$	648	2259	7582	7576
Уточняемый	65	258	624	865
Число ограничений	25	126	512	843
GOOF по F^2	1,162	1,138	1,198	1,107
$R(\Sigma)$	0,0113	0,0211	0,0353	0,0355
R_{int}	0,0811	0,0799	0,0724	0,0728
$R_1 (I > 2\sigma(\mathbf{I}))$	0,0322	0,0424	0,043	0,0432
$wR_2 (I > 2\sigma(\mathbf{I}))$	0,077	0,121	0,1268	0,1264
R_1 (по всем отражениям)	0,0299	0,0479	0,0513	0,0515
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$, $\text{e}^2/\text{\AA}^3$	0,507 / -0,386	0,181 / -0,862	0,673 / -0,825	0,999 / -0,868
μ , мм^{-1}	6,961	6,402	7,185	7,073
Флэка				0,51(6)

Т а б л и ц а 2

Координаты атомов ($\text{\AA} \times 10^4$, для $\text{H} \times 10^3$) и параметры смещения $U_{\text{экр}}$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$, для $\text{H} \times 10^2$) атомов в структуре I в пр. гр. $R\bar{3}$, $R\bar{3}$, $P\bar{1}$ и $P1$

Атом	Позиция		x	y	z	$U_{\text{экр}}$	Атом	Позиция		x	y	z	$U_{\text{экр}}$
1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7
пр. гр. $R\bar{3}$													
M^{3+}	4(a)	$\bar{3}$	0	0	0	3,3(6)	O(1)	8(c)	3	2411(3)	2411(3)	2411(3)	49(2)
$\text{O}_w(1)$	24(d)	1	152(2)	-157(2)	1567(2)	16(1)	O(2)	24(d)	1	2655(3)	4205(3)	3126(3)	30(1)
$\text{H}(1)_{w1}$	24(d)	1	22(5)	34(3)	201(4)	48(17)	O(1A)	8(c)	3	3778(6)	3778(6)	3778(6)	35(5)
$\text{H}(2)_{w1}$	24(d)	1	38(5)	-73(5)	182(4)	41(15)	O(2A)	24(d)	1	2127(12)	3763(15)	2932(14)	15(2)
$\text{O}_w(2)$	24(d)	1	459(3)	1392(2)	3006(2)	28(1)	N	4(b)	$\bar{3}$	5000	5000	5000	20(2)
$\text{H}(1)_{w2}$	24(d)	1	4(3)	189(3)	289(5)	44(17)	H_1	8(c)	3	461	461	461	4(6)
$\text{H}(2)_{w2}$	24(d)	1	107(2)	163(4)	289(5)	46(17)	H_2	24(d)	1	460	550	508	5(4)
S	8(c)	3	3090(1)	3090(1)	3090(1)	12(1)							
пр. гр. $R\bar{3}$													
M_1^{3+}	3(a)	$\bar{3}$	0	0	0	4,0(3)	$\text{H}(2)_{2w}$	18(f)	1	699(6)	480(8)	-36(4)	8(3)
M_2^{3+}	9(d)	$\bar{1}$	5000	5000	0	4,0(3)	$\text{O}(3)_w$	18(f)	1	4848(3)	4845(2)	1565(2)	16(1)
S(1)	18(f)	1	8091(1)	3090(1)	1909(1)	13,0(3)	$\text{H}(1)_{3w}$	18(f)	1	471(5)	533(3)	201(4)	3(2)
O(11)	18(f)	1	7413(4)	2414(4)	2583(4)	34(1)	$\text{H}(2)_{3w}$	18(f)	1	462(5)	426(3)	177(5)	3(2)
O(21)	18(f)	1	8131(4)	2669(4)	785(3)	25(1)	$\text{O}(4)_w$	8(f)	1	4842(2)	3434(2)	-152(3)	16(1)
O(31)	18(f)	1	7671(4)	4217(3)	1868(4)	25(1)	$\text{H}(1)_{4w}$	18(f)	1	429(3)	313(4)	-38(5)	3(2)
O(41)	18(f)	1	9208(3)	3127(3)	2339(4)	25(1)	$\text{H}(2)_{4w}$	18(f)	1	535(4)	300(5)	-19(7)	6(2)
O(11A)	18(f)	1	8915(13)	3771(14)	1353(15)	34(2)	$\text{O}(5)_w$	18(f)	1	4543(3)	6392(3)	3010(3)	27(1)
O(21A)	18(f)	1	7975(13)	2202(12)	1131(13)	16(2)	$\text{H}(1)_{5w}$	18(f)	1	391(2)	660(5)	301(6)	4(2)
O(31A)	18(f)	1	8811(15)	2949(14)	2852(12)	22(2)	$\text{H}(2)_{5w}$	18(f)	1	494(4)	693(4)	294(6)	4(2)
O(41A)	18(f)	1	7192(13)	3854(14)	2029(14)	21(2)	$\text{O}(6)_w$	18(f)	1	8008(3)	456(3)	3610(3)	28(1)
S(2)	6(c)	3	3091(1)	3091(1)	3091(1)	12(1)	$\text{H}(1)_{6w}$	18(f)	1	797(5)	107(2)	335(5)	3(1)
O(12)	6(c)	3	2412(4)	2412(4)	2412(4)	49(2)	$\text{H}(2)_{6w}$	18(f)	1	791(6)	2(4)	311(4)	5(2)
O(22)	18(f)	1	2647(4)	4201(3)	3122(4)	41(1)	$\text{O}(7)_w$	18(f)	1	1391(3)	3004(3)	456(3)	27(1)
O(12A)	6(c)	3	3778(3)	3778(3)	3778(3)	12(1)	$\text{H}(1)_{7w}$	18(f)	1	160(5)	286(6)	107(2)	4(2)
O(22A)	18(f)	1	2064(15)	3670(1)	2910(1)	12(2)	$\text{H}(2)_{7w}$	18(f)	1	189(4)	287(5)	4(4)	3(2)
$\text{O}_w(1)$	18(f)	1	-155(2)	1565(2)	151(3)	16(1)	$\text{O}(8)_w$	18(f)	1	5458(3)	1393(3)	995(3)	28(1)
$\text{H}(1)_{1w}$	18(f)	1	34(4)	199(5)	32(6)	6(2)	$\text{H}(1)_{8w}$	18(f)	1	604(3)	160(5)	226(6)	4(2)
$\text{H}(2)_{1w}$	18(f)	1	-72(4)	178(6)	43(7)	7(3)	$\text{H}(2)_{8w}$	18(f)	1	506(4)	194(4)	208(5)	3(2)
$\text{O}_w(2)$	18(f)	1	6565(2)	4847(3)	159(2)	16(1)	N(1)	3(b)	$\bar{3}$	0	0	5000	20(1)
$\text{H}(1)_{2w}$	18(f)	1	683(5)	458(5)	72(3)	3(1)	N(2)	3(b)	$\bar{3}$	5000	5000	5000	20(2)
пр. гр. $P\bar{1}$													
M_1^{3+}	1(a)	$\bar{1}$	0	0	0	3,7(2)	O(45A)	2(i)	1	2915(15)	8700(1)	2880(1)	28(2)
$\text{O}(1)_w$	2(i)	1	-1562(2)	-151(3)	155(3)	16(1)	S(6)	2(i)	1	3089(1)	1910(1)	8090(10)	12(1)
$\text{H}(1)_{1w}$	2(i)	1	-201	-177	-37	4(2)	O(16)	2(i)	1	2415(4)	2587(4)	7414(4)	41(1)
$\text{H}(2)_{1w}$	2(i)	1	-184	-25	64	2(2)	O(26)	2(i)	1	2653(4)	794(4)	8126(4)	31(1)
$\text{O}(2)_w$	2(i)	1	-157(2)	1567(2)	153(3)	16(1)	O(36)	2(i)	1	209(4)	1870(4)	7657(4)	30(1)
$\text{H}(1)_{2w}$	2(i)	1	-73	1890	40	4(2)	O(46)	2(i)	1	3128(4)	2342(4)	9206(4)	30(1)
$\text{H}(2)_{2w}$	2(i)	1	37	201	34	7(3)	O(16A)	2(i)	1	3764(17)	1352(18)	8907(16)	29(2)
$\text{O}(3)_w$	2(i)	1	152(3)	-156(3)	1567(2)	16(1)	O(26A)	2(i)	1	2101(15)	1280(10)	7900(10)	28(2)
$\text{H}(1)_{3w}$	2(i)	1	21	37	200	6(2)	O(36A)	2(i)	1	3755(19)	2066(19)	7110(15)	22(2)
$\text{H}(2)_{3w}$	2(i)	1	43	-74	191	5(2)	O(46A)	2(i)	1	2900(1)	2893(15)	8750(1)	28(2)
M_2^{3+}	2(i)	1	5000	5000	0	3,7(2)	O(13) _w	2(i)	1	6391(3)	3008(3)	4541(3)	27(1)
$\text{O}(4)_w$	2(i)	1	6563(2)	4846(3)	159(3)	16(1)	$\text{H}(1)_{13w}$	2(i)	1	667	293	393	5(2)

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7
H(1) _{4w}	2(i)	1	695	467	-38	6(2)	H(2) _{13w}	2(i)	1	694	287	495	5(2)
H(2) _{4w}	2(i)	1	698	475	65	6(3)	O(14) _w	2(i)	1	3006(3)	4541(3)	6391(3)	27(1)
O(5) _w	2(i)	1	4843(3)	3433(2)	-154(3)	16(1)	H(14) _w	2(i)	1	284	390	659	5(2)
H(1) _{5w}	2(i)	1	424	308	-41	4(2)	H(24) _w	2(i)	1	287	492	688	4(2)
H(2) _{5w}	2(i)	1	537	300	-27	5(2)	O(15) _w	2(i)	1	4539(3)	6389(3)	3008(3)	28(1)
O(6) _w	2(i)	1	4849(3)	4843(3)	1565(2)	16(1)	H(1) _{15w}	2(i)	1	396	659	294	3(2)
H(1) _{6w}	2(i)	1	470	535	196	3(2)	H(2) _{15w}	2(i)	1	486	680	295	4(3)
H(2) _{6w}	2(i)	1	461	428	184	4(2)	O(16) _w	2(i)	1	3612(3)	8005(3)	457(4)	27(1)
Fe3	1(a)	1	5000	0	5000	3,7(2)	H(1) _{16w}	2(i)	1	319	790	12	4(2)
O(7) _w	2(i)	1	3434(2)	-156(3)	4842(3)	16(1)	H(2) _{16w}	2(i)	1	343	801	98	3(2)
H(1) _{7w}	2(i)	1	3107	-386	4215	5(2)	O(17) _w	2(i)	1	3008(3)	460(3)	1391(3)	27(1)
H(2) _{7w}	2(i)	1	2961	-31	536	5(2)	H(1) _{17w}	2(i)	1	285	105	176	5(2)
O(8) _w	2(i)	1	4844(3)	1565(2)	4848(3)	16(1)	H(2) _{17w}	2(i)	1	283	1	860	8(3)
H(1) _{8w}	2(i)	1	426	180	464	2(2)	O(18) _w	2(i)	1	5458(3)	1389(3)	1992(3)	28(1)
H(2) _{8w}	2(i)	1	534	201	469	4(2)	H(1) _{18w}	2(i)	1	603	169	214	32(2)
O(9) _w	2(i)	1	5152(3)	-157(3)	3436(2)	16(1)	H(2) _{18w}	2(i)	1	505	185	210	4(2)
H(1) _{9w}	2(i)	1	539	-70	312	2(2)	O(19) _w	2(i)	1	1391(3)	3005(3)	459(3)	27(1)
H(2) _{9w}	2(i)	1	528	32	302	8(3)	H(1) _{19w}	2(i)	1	175	290	105	5(2)
Fe(4)	2(i)	1	0	5000	5000	3,7(2)	H(2) _{19w}	2(i)	1	190	286	6	5(2)
O(10) _w	2(i)	1	1564(2)	4848(3)	4847(3)	16(1)	O(20) _w	2(i)	1	1991(3)	5453(4)	1391(3)	28(1)
H(1) _{10w}	2(i)	1	204	479	534	4(2)	H(1) _{20w}	2(i)	1	213	588	160	2(2)
H(2) _{10w}	2(i)	1	181	464	435	2(2)	H(2) _w	2(i)	1	214	491	187	7(3)
O(11) _w	2(i)	1	154(3)	6566(2)	4847(3)	16(1)	O(21) _w	2(i)	1	453(4)	3612(3)	8007(3)	28(1)
H(1) _{11w}	2(i)	1	65	6800	464	2(2)	H(1) _{21w}	2(i)	1	93	344	793	3(2)
H(2) _{11w}	2(i)	1	-35	7047	471	4(2)	H(2) _{21w}	2(i)	1	6	307	790	6(2)
O(12) _w	2(i)	1	-151(3)	4845(3)	3435(2)	16(1)	O(22) _w	2(i)	1	1391(3)	1995(3)	5459(3)	27(1)
H(1) _{12w}	2(i)	1	-44	434	319	2(1)	H(1) _{22w}	2(i)	1	174	218	608	3(2)
H(2) _{12w}	2(i)	1	-28	543	300	6(2)	H(2) _{22w}	2(i)	1	196	207	510	5(2)
S(1)	2(i)	1	8090(1)	3090(1)	1909(1)	12(1)	O(23) _w	2(i)	1	8010(3)	456(4)	3611(3)	28(1)
O(11)	2(i)	1	7411(4)	2407(4)	2581(4)	42(1)	H(1) _{24w}	2(i)	1	785	96	343	4(3)
O(21)	2(i)	1	8127(4)	2653(4)	796(4)	31(1)	H(2) _{24w}	2(i)	1	794	9	323	4(2)
O(31)	2(i)	1	9202(3)	3125(4)	2347(4)	31(1)	O(24) _w	2(i)	1	458(3)	1389(3)	3003(3)	27(1)
O(41)	2(i)	1	7659(4)	4208(3)	1872(4)	31(1)	H(1) _{24w}	2(i)	1	4	195	289	4(2)
O(11A)	2(i)	1	8901(16)	3780(17)	1354(19)	27(2)	H(24) _w	2(i)	1	105	165	292	4(2)
O(21A)	2(i)	1	7918(19)	2096(15)	127(2)	23(2)	N(1)	1(a)	1	5000	5000	5000	20(2)
O(31A)	2(i)	1	8700(20)	2910(20)	2919(15)	29(2)	H(11)	2(i)	1	461	461	461	5
O(41A)	2(i)	1	7118(15)	3760(20)	207(20)	23(2)	H(21)	2(i)	1	460	550	508	5
S(4)	2(i)	1	3090(1)	3090(1)	3089(1)	12(1)	H(31)	2(i)	1	450	492	540	5
O(14)	2(i)	1	2411(4)	2412(4)	2414(4)	42(1)	H(41)	2(i)	1	492	540	450	5
O(24)	2(i)	1	4207(3)	3127(4)	2658(4)	29(1)	N(2)	1(a)	1	5000	0	0	20(2)
O(34)	2(i)	1	3123(4)	2645(4)	4202(4)	30(1)	H(12)	2(i)	1	461	-39	-39	5
O(44)	2(i)	1	2654(4)	4205(3)	3125(4)	30(1)	H(22)	2(i)	1	460	50	8	5
O(14A)	2(i)	1	3819(16)	3732(17)	3782(17)	29(2)	H(32)	2(i)	1	450	-8	40	5
O(24A)	2(i)	1	2910(1)	2104(16)	3740(1)	28(2)	H(33)	2(i)	1	492	40	-51	5
O(34A)	2(i)	1	2109(15)	3740(1)	2920(19)	23(2)	N(3)	2(i)	1	0	5000	0	19(1)
O(44A)	2(i)	1	3770(19)	2930(19)	2119(15)	22(2)	H(13)	2(i)	1	39	539	39	5
S(5)	2(i)	1	1909(1)	8090(1)	3089(1)	12(1)	H(23)	2(i)	1	40	450	-8	5
O(15)	2(i)	1	2585(4)	7414(4)	2408(4)	42(1)	H(33)	2(i)	1	50	508	-40	5
O(25)	2(i)	1	2351(4)	9202(3)	3123(4)	30(1)	H(43)	2(i)	1	8	460	50	5
O(35)	2(i)	1	792(4)	8128(4)	2658(4)	31(1)	N(4)	1(a)	0	0	0	50	20(1)
O(45)	2(i)	1	1873(4)	7657(4)	4210(4)	30(1)	H(14)	2(i)	1	39	39	539	5

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7
O(15A)	2(i)	1	1438(18)	8970(15)	3752(17)	29(2)	H(24)	2(i)	1	40	-50	492	5
O(25A)	2(i)	1	1239(19)	7917(19)	2126(15)	23(2)	H(34)	2(i)	1	50	8	460	5
O(35A)	2(i)	1	2054(19)	7115(15)	3750(20)	22(2)	H(44)	2(i)	1	8	-40	550	5
пр. гр. P1													
M ₁ ³⁺	1	1	0(4)	6(4)	15(5)	3,3(3)	O(1)			8070(11)	2428(13)	4179(9)	30(2)
M ₂ ³⁺	1		5000(4)	2(4)	5016(5)	3,4(3)	O(2)			7549(12)	844(9)	3092(11)	28(1)
M ₃ ³⁺			-6(4)	5008(4)	5018(5)	3,3(3)	O(3)			9184(9)	1841(11)	2647(14)	32(2)
M ₄ ³⁺			5004(4)	5005(4)	18(5)	3,3(3)	O(4)			7373(13)	2471(11)	2355(13)	39(2)
O(1) _w			-1557(10)	-152(11)	-141(10)	16(1)	S(5)			1905(3)	8090(3)	6922(3)	12(1)
H(1) _{1w}			-188	-38	-69	5	O(1)			2545(11)	7302(10)	7535(10)	18(2)
H(2) _{1w}			-194	-31	28	5	O(2)			1813(12)	7733(11)	5773(9)	17(2)
O(2) _w			1573(10)	154(11)	174(10)	158(10)	O(3)			773(10)	8089(13)	7342(13)	17(1)
H(1) _{2w}			196	392	80	5	O(4)			2245(11)	9257(9)	6840(12)	16(1)
H(2) _{2w}			201	27	-33	5	O(15A)			1250(20)	881(2)	6230(20)	17(1)
O _{3w}			166(10)	-1567(10)	165(11)	15(1)	O(25A)			2080(30)	7119(19)	6260(30)	16(1)
H(1) _{3w}			766	-199	33	5	O(35A)			1190(30)	7940(30)	7860(20)	15(2)
H(2) _{3w}			-34	-202	29	5	O(45A)			2918(18)	8670(3)	7130(30)	16(1)
O(4) _w			-150(10)	1568(10)	-143(11)	15(1)	S(6)			6905(3)	6916(3)	3105(3)	12(1)
H(1) _{4w}			-75	178	-37	5	O(16)			6910(10)	7453(11)	4159(8)	26(2)
H(2) _{4w}			37	202	-24	5	O(26)			5838(9)	6893(12)	2581(13)	30(1)
O(5) _w			-155(11)	150(10)	1584(10)	15(1)	O(36)			7308(14)	5793(9)	3148(12)	31(2)
H(1) _{5w}			-45	73	183	5	O(46)			7644(13)	7628(13)	2534(13)	39(2)
H(2) _{5w}			-26	-36	205	5	S(7)			1904(3)	6909(3)	1927(3)	12(1)
O(6) _w			152(11)	-158(10)	-1545(10)	15(1)	O(17)			2278(13)	5776(9)	1886(12)	30(2)
H(1) _{6w}			24	33	-200	5	O(27)			821(9)	6909(11)	2438(12)	27(2)
H(2) _{6w}			36	-75	-184	5	O(37)			1818(10)	7283(13)	786(9)	30(2)
O(7) _w			6575(10)	130(11)	4871(10)	15(1)	O(47)			2577(13)	7479(10)	2707(10)	37(2)
H(1) _{7w}			705	26	538	5	S(8)			3089(3)	1911(3)	1927(3)	12(1)
H(2) _{7w}			685	26	433	5	O(18)			2570(12)	829(9)	1889(12)	29(2)
O(8) _w			3450(10)	-171(11)	5177(10)	15(1)	O(28)			3119(12)	2313(14)	807(9)	32(2)
H(1) _{8w}			317	-32	567	5	O(38)			4229(8)	1825(10)	2269(12)	28(2)
H(2) _{8w}			305	-15	470	5	O(48)			2344(14)	2469(15)	2643(13)	47(2)
O(9) _w			4862(11)	154(10)	3447(10)	15(1)	O(25) _w			7994(12)	4525(12)	1415(12)	27(2)
H(1) _{9w}			463	72	309	5	H(1) _{25w}			789	392	165	5
H(2) _{9w}			484	-34	309	5	H(2) _{25w}			802	515	188	5
O(10) _w			5171(11)	-159(10)	6580(10)	15(1)	O(26) _w			1376(11)	3012(12)	9564(12)	27(2)
H(1) _{10w}			533	49	700	5	H(1) _{26w}			188	287	981	5
H(2) _{10w}			538	-74	694	5	H(2) _{26w}			132	283	901	5
O(11) _w			5148(10)	-1547(10)	4865(11)	15(1)	O(27) _w			8592(11)	6994(12)	478(12)	27(2)
H(1) _{11w}			556	-184	468	5	H(1) _{27w}			835	705	108	5
H(2) _{11w}			456	-207	474	5	H(2) _{27w}			803	692	-17	5
O(12) _w			4837(10)	1583(10)	5168(11)	15(1)	O(28) _w			460(12)	3597(12)	2015(12)	27(2)
H(1) _{12w}			433	180	541	5	H(1) _{28w}			5	302	215	5
H(2) _{12w}			539	192	536	5	H(2) _{28w}			103	335	205	5
O(13) _w			-1566(10)	5154(11)	4881(10)	15(1)	O(29) _w			1987(12)	5440(12)	8632(12)	27(2)
H(1) _{13w}			-203	531	543	5	H(1) _{29w}			213	510	813	5
H(2) _{13w}			-193	525	428	5	H(2) _{29w}			215	598	835	5
O(14) _w			1561(10)	4846(11)	5192(10)	15(1)	O(30) _w			-462(12)	6384(12)	8022(12)	27(2)
H(1) _{14w}			194	465	465	5	H(1) _{30w}			6	693	792	5

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7
H(2) _{14w}			197	471	571	5	H(2) _{30w}			-91	657	791	5
O(15) _w			-159(10)	3425(10)	4873(11)	15(1)	O(31) _w			6395(11)	2002(12)	491(12)	27(2)
H(1) _{15w}			-71	313	457	5	H(1) _{31w}			672	211	101	5
H(2) _{15w}			39	300	473	5	H(2) _{31w}			691	224	2	5
O(16) _w			153(10)	6560(10)	5178(11)	15(1)	O _{32w}			7029(13)	9542(13)	1421(12)	31(4)
H(1) _{16w}			71	681	543	5	H(1) _{32w}			722	897	168	5
H(2) _{16w}			-37	692	517	5	H(2) _{32w}			729	995	215	5
O(17) _w			-132(11)	4839(10)	6579(10)	15(1)	O _{33w}			3610(11)	8015(12)	9571(12)	27(2)
H(1) _{17w}			-27	531	695	5	H(1) ₃₃			335	781	900	5
H(2) _{17w}			-37	434	671	5	H(2) _{33w}			311	785	991	5
O(18) _w			166(11)	5150(10)	3448(10)	15(1)	O(34) _w			4514(12)	8595(11)	2027(12)	27(3)
H(1) _{18w}			29	467	305	5	H(1) _{34w}			496	803	215	5
H(2) _{18w}			43	576	318	5	H(2) _{34w}			393	834	208	5
O(19) _w			5152(10)	6587(10)	-148(11)	15(1)	O(35) _w			3036(11)	460(11)	8629(12)	24(3)
H(1) _{19w}			453	702	-232	5	H(1) _{35w}			290	108	832	5
H(2) _{19w}			581	686	-35	5	H(2) _{35w}			312	4	831	5
O(20) _w			4835(10)	3451(10)	164(11)	15(1)	O(36) _w			5425(11)	3620(11)	3026(11)	23(3)
H(1) _{20w}			424	309	25	5	H(1) _{36w}			507	315	281	5
H(2) _{20w}			537	308	32	5	H(2) _{36w}			604	328	282	5
O(21) _w			3428(10)	5141(11)	161(10)	15(1)	O(37) _w			361(1)	699(1)	458(1)	27(1)
H(1) _{21w}			315	534	75	5	H(1) _{37w}			321	710	493	5
H(2) _{21w}			292	516	-39	5	H(2) _{37w}			319	714	391	5
O(22) _w			6557(10)	4836(11)	-145(10)	15(1)	O(38) _w			3012(12)	4523(13)	3629(12)	28(1)
H(1) _{22w}			682	460	-68	5	H(1) _{38w}			296	402	344	5
H(2) _{22w}			703	469	39	5	H(2) _{38w}			270	496	313	5
O(23) _w			5152(11)	5146(10)	1578(10)	15(2)	O(39) _w			4496(13)	6406(12)	7017(13)	32(4)
H(1) _{23w}			535	573	188	5	H(1) _{39w}			389	672	705	5
H(2) _{23w}			529	456	198	5	H(2) _{39w}			496	693	711	5
O(24) _w			4851(11)	4830(10)	-1554(10)	15(2)	O(40) _w			6998(12)	5441(12)	6414(12)	28(1)
H(1) _{24w}			464	420	-187	5	H(1) _{40w}			704	497	689	5
H(2) _{24w}			469	537	-197	5	H(2) _{40w}			724	602	677	5
S(1)			6907(3)	8092(3)	8107(3)	13(1)	O(41) _w			6401(11)	3000(12)	5501(12)	27(1)
O(11)			7529(11)	7338(10)	7453(12)	19(1)	H(1) _{41w}			666	297	607	5
O(21)			6864(14)	7640(13)	9224(10)	17(1)	H(2) _{41w}			698	278	504	5
O(3)			5823(10)	8068(12)	7583(13)	16(1)	O _{42w}			8594(12)	8016(12)	5472(13)	27(1)
O(4)			7283(12)	9226(10)	8140(14)	18(1)	H(1) _{42w}			800	783	506	5
O(1A)			664(2)	9085(17)	871(2)	18(1)	H(2) _{42w}			830	791	612	5
O(2A)			702(3)	716(2)	882(2)	15(1)	O(43) _w			1379(12)	2011(12)	4561(13)	27(1)
O(3A)			7905(17)	870(2)	789(3)	17(1)	H(1) _{43w}			171	211	495	5
O(4A)			624(3)	793(3)	715(2)	15(1)	H(2) _{43w}			158	178	404	5
S(2)			3086(3)	3096(3)	6925(3)	12(1)	O(44) _w			2001(12)	-484(12)	3629(12)	27(1)
O(12)			2625(14)	4206(10)	6895(14)	17(1)	H(1) _{44w}			205	-112	337	5
O(22)			4241(10)	3143(14)	7277(12)	17(1)	H(2) _{44w}			204	13	320	5
O(32)			3171(12)	2756(11)	5758(9)	16(1)	O(45) _w			-466(12)	8596(12)	3028(12)	28(1)
O(42)			2463(11)	2442(11)	7690(11)	18(1)	H(1) _{45w}			-106	827	284	5
O(12A)			2141(19)	3800(20)	7080(30)	15(1)	H(2) _{45w}			16	825	304	5
O(22A)			3750(20)	2940(30)	7896(19)	16(1)	O(46) _w			446(12)	1378(12)	7015(12)	28(1)
O(32A)			2900(30)	2099(18)	6310(30)	16(1)	H(1) _{46w}			83	160	711	5
O(42A)			3750(20)	3840(20)	6270(20)	17(1)	H(2) _{46w}			-8	185	714	5
S(3)			8084(3)	3089(3)	8106(3)	12(1)	O(47) _w			8018(12)	434(12)	6411(12)	27(1)
O(13)			7417(11)	2299(10)	7530(11)	19(1)	H(1) _{47w}			798	-9	682	5

О к о н ч а н и е т а б л . 2

1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7
O(23)			9238(10)	3174(13)	7761(12)	17(1)	H(2) _{47w}			779	98	671	5
O(33)			8059(12)	2591(13)	9193(10)	17(1)	O(48) _w			5432(11)	1381(12)	8037(12)	27(3)
O(43)			7592(13)	4187(10)	8134(14)	17(1)	H(1) _{48w}			498	199	782	5
O(13A)			8810(20)	3660(20)	8860(20)	17(1)	H(2) _{48w}			606	162	787	5
O(23A)			7130(20)	3780(30)	7980(30)	15(1)	N(1)			0(2)	5050(20)	20(20)	20(2)
O(33A)			7950(30)	2130(20)	8800(30)	15(1)	N(2)			5010(20)	0(20)	-30(20)	20(2)
O(43A)			8800(20)	2940(30)	7170(20)	15(1)	N(3)			5010(20)	5010(20)	4980(20)	19(2)
S(4)			8085(3)	1910(3)	3104(3)	12(1)	N(4)			0(2)	40(20)	4980(20)	20(2)

Т а б л и ц а 3

Важнейшие расстояния d (Å), углы ω (град.) и заселенности позиций p в структуре I

Параметр	Пространственная группа			
	$Pa\bar{3}$	$R\bar{3}$	$P\bar{1}$	$P1$
$d(M^{3+}-O)$	1,9399(14)	1,936(2)—1,939(2)	1,934(2)—1,940(3)	1,920(7)—1,957(7)
$\omega(O_w-M-O'_w)$	89,31(6)	89,3(1); 89,33(10)	89,16(12)—89,35(12)	88,7(3)—89,9(3)
Геометрия сульфатных групп				
$d(S-O(1))$	1,439(4)	1,438(3); 1,455(6)	1,436(4)—1,442(4)	1,446; 1,440(ср.)**
$d(S-O(2))*$	1,4686(19)	1,468(3)—1,471(3)	1,464(3)—1,471(3)	1,473; 1,461(ср.)**
$d(S-O(1A))$	1,34(3)	1,458(11); 1,459(6)	1,454(11)—461(11)	1,455 (ср.)
$d(S-O(2A))$	1,455(11)	1,452(10)—1,464(10)	1,448(11)—1,469(11)	1,456 (ср.)
$\omega(O(1)-S-O(1A))$	180	180; 169,7(9)	163,3(10); 164,1(11)	156,9(9); 169,4(9)
			171,9(11); 176,1(10)	175,7(9); 176,8(10)
$d(N...O(1A))$	2,721(4)	2,636(4)	2,608—2,708	2,626—2,769
$d(N...O_w)$	3,034(4)	3,031—3,037(3)	3,028—3,035	2,962—3,134
p	0,866(8)	0,871(4); 0,860(7)	0,873(4); 0,876(4)	0,791(6); 0,796(6)
			0,869(4); 0,874(4)	0,796(6); 0,829(6)

* В пр. гр. $R\bar{3}$, $P\bar{1}$ и $P1$ символом O(2) обозначены атомы кислорода SO_4 -группы, которые в пр. гр. $Pa\bar{3}$ находятся в общей позиции.

** Атомы O относятся к упорядоченным сульфатным группам.

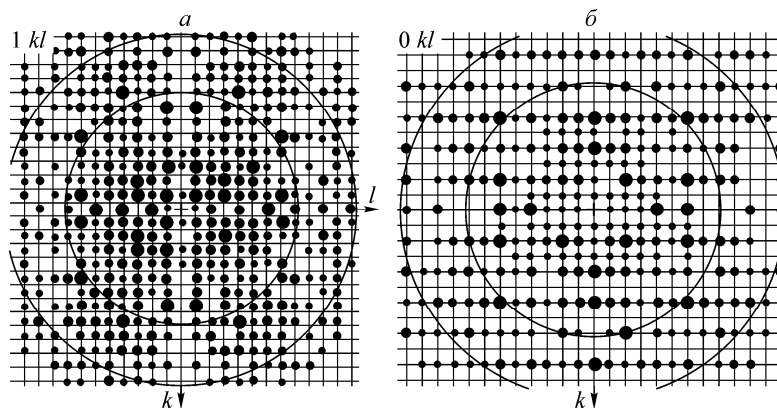


Рис. 1. Фрагменты $0kl$ (а) и $1kl$ (б) проекций обратного пространства кристалла I

Наблюдаются также нарушения дополнительных условий погасания рентгеновских отражений, связанных с позициями Вайкоффа 4(a) и 4(b). На рис. 1, б видны рефлексы, индексы которых дают нечетные суммы $h + k = 2n + 1$, $h + l = 2n + 1$ и $l + k = 2n + 1$. Эти запрещенные отражения несовместимы с симметрией особых позиций Вайкоффа 4(a) и 4(b). В результате исключения этого элемента симметрии тригональная решетка переходит в изометрическую триклинную.

Последовательные исключения элементов симметрии в пространственных группах $Pa\bar{3}$ и $R\bar{3}$ соответствуют снижению симметрии кристаллической решетки по цепочке максимальных подгрупп $Pa\bar{3} > R\bar{3} > P\bar{1} > P1$ с индексом 24. С целью изучения поведения ориентационного беспорядка сульфатной группы кристаллическая структура **I** решалась во всех этих пространственных группах.

Значение величины $\langle |E^2 - 1| \rangle$ в случае кубической решетки равно 0,990, и оно больше, чем в случае centrosимметричных кристаллических структур (0,968). Параметр сходимости интенсивностей эквивалентных отражений R_{int} в различных пространственных группах отличается друг от друга незначительно (см. табл. 1).

Исключения элементов симметрии кристаллической решетки должно привести к образованию двойникования в кристалле. Рассчитанные значения доли двойников в различных пространственных группах равны: 0,335 в $Pa\bar{3}$, 0,560 в $R\bar{3}$, 0,491 в $P\bar{1}$ и 0,550 в $P1$. Определить закон двойникования с помощью программы Platon нам не удалось. В предположении, что в кристаллической структуре **I** имеет место псевдомероздрическое двойникование, в качестве элемента двойникования были испробованы ось симметрии 2 (во всех группах) и центр инверсии (в пространственной группе $P1$). При этом эти элементы симметрии не привели к снижению значения R -фактора.

Для решения вопроса о centrosимметричности кристалла **I** нами проведено оптическое исследование кристалла на предмет обнаружения генерации второй оптической гармоники. опыты проведены на кристалле **I** с длиной 3 мм с использованием иттербиевого твердотельного лазера с диодной накачкой и спектрометра ASP-150TF в режиме накопления сигнала в течение ~1,5 с. Интенсивность лазерного излучения составляла $\sim 6 \cdot 10^5$ Вт·см⁻², длина основного излучения $\lambda_1 \approx 1059$ нм, длительность одиночных световых импульсов на полувысоте ~70 фс, частота повторения импульсов ~75 Гц, поляризация — линейная, мода — TEM₀₀.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимное замещение катионов Fe³⁺ и Al³⁺ в узлах кристаллической решетки, естественно, отражается на параметрах элементарной ячейки кристалла. Значение $a = 12,263(3)$ Å лежит между значениями параметров кристаллов однородных квасцов (NH₄)Al(SO₄)₂·12H₂O (12,242(1) Å) [9] и природного минерала лоункрикит (NH₄)Fe_{0,75}Al_{0,25}(SO₄)₂·12H₂O (12,302 Å) [10].

Кристаллическая структура **I** изоморфна структуре однородных квасцов, построена из октаэдров [M(H₂O)₆]³⁺ (M = Fe³⁺ и Al³⁺), анионов SO₄²⁻, катионов NH₄⁺ и кристаллизационных молекул воды. Эти субъединицы структуры объединены в трехмерную структуру межмолекулярными Н-связями.

Усредненный по двум металлам катион [M(H₂O)₆]³⁺ показывает практически регулярное строение, что обусловлено тем обстоятельством, что как катион Fe³⁺, так и катион Al³⁺ в кристаллах образуют регулярные октаэдрические гексааква-ионы. В пространственной группе $Pa\bar{3}$ эти катионы находятся на инверсионной оси 3-го порядка (позиция 4(a)), реализуя также собственную ось симметрии третьего порядка (см. табл. 1). При переходе к максимальным подгруппам катион [M(H₂O)₆]³⁺ сохраняет собственную геометрию. Расстояния M—O_w во всех случаях равны 1,940 Å (см. табл. 2). Это значение больше, чем расстояние Al—O_w в NH₄Al(SO₄)₂·12H₂O 1,883(1) Å [10], NaAl(SO₄)₂·12H₂O 1,881(1) Å [11], KAl(SO₄)₂·12H₂O 1,908(8) Å [12], и меньше, чем расстояние Fe—O_w в сульфате железа(III)-аммония 1,997(3) Å [13].

Как и в однородных квасцах, сульфатная группа в **I** распределена в двух ориентациях, "перевернутых" относительно атома S: в основной с большей заселенностью (~87 %) и дополнительной — с меньшей (~13 %) (см. табл. 2). В такой же степени ориентационный беспорядок наблюдается и в $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. В пр. гр. $P\bar{3}$ атомы S и O(1) основной ориентации и атом O(1A) дополнительной расположены на оси вращения 3 (позиция 8(c)). Атом O(1A) в структуре **I**, как и в кристаллических структурах других квасцов, показывает большие параметры смещения.

В работе [11] это явление было изучено для ряда однородных квасцов при различных температурах. Однако причины этого явления не рассматривались. В работе [3] кристаллическую структуру $\text{K}(\text{Al}_{0,95}\text{Cr}_{0,05})(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ рассматривали в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$. Аномально большие значения параметров смещения атома O(1A) объясняли небольшими флюктуациями в ориентации сульфатной группы.

Угол O(1)—S—O(1A) является метрикой флюктуации в ориентации тетраэдра SO_4 . В пространственной группе $P\bar{3}$ атомы S, O(1) и O(1A) находятся на оси 3. В максимальных подгруппах пространственной группы $P\bar{3}$ сульфатная группа переходит в общую позицию и становится возможным наблюдение отклонения этого угла от 180° : $169,7(9)^\circ$ в пространственной группе $R\bar{3}$ и в интервалах значений $163,3(10)–176,1(10)^\circ$ и $156,9(9)–176,8(10)^\circ$ в пространственных группах $P\bar{1}$ и $P1$ соответственно (см. табл. 3).

В нецентросимметричной пространственной группе $P1$ усредняющие действия кристаллографических элементов симметрии отсутствуют и в четырех из восьми позиций (эквивалентных в кубической метрике) сульфатные группы находятся только в одной ориентации, а в остальных четырех распределены в двух ориентациях (рис. 2).

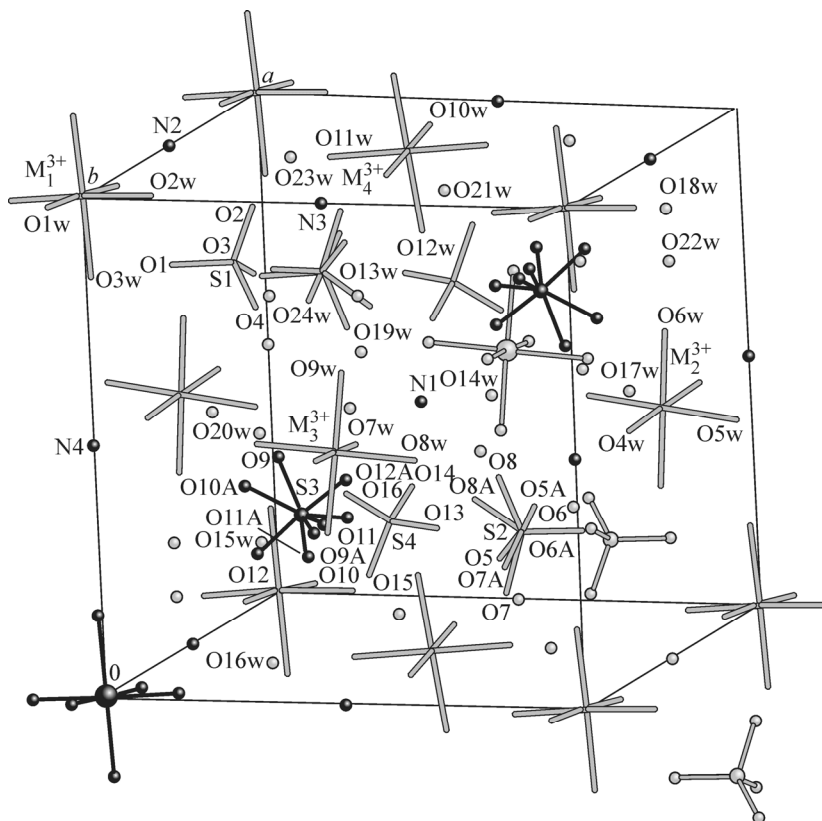


Рис. 2. Упорядоченные и разупорядоченные сульфатные анионы в пр. гр. $P1$ (для простоты атомы Н не показаны)

Атом N аммонийной группы в пространственной группе $Pa\bar{3}$ расположен в частной позиции $4(b)$ на оси $\bar{3}$, что не согласуется с собственной симметрией тетраэдра NH_4^+ . Центросимметричное окружение атома N обусловлено ориентационным беспорядком аммонийной группы в двух взаимно противоположных ориентациях с атомом N в кристаллографическом центре симметрии. В каждой ориентации катион NH_4^+ участвует в трех Н-связях $\text{N—H}\dots\text{O}_w(2)$ с тремя молекулами H_2O , которые расположены вокруг оси симметрии 3 (см. рис. 2). Тетраэдр NH_4^+ сжат вдоль оси вращения 3. Симметрично расположенные шесть молекул воды благодаря своим водородным связям "вынуждают" катион аммония принимать две противоположные ориентации. Четвертая Н-связь аммонийной группы типа $\text{N—H}\dots\text{O}(1A)$ образуется с соседней группой SO_4 , расположенной в дополнительной ориентации.

В пространственной группе $P1$ катионы NH_4^+ расположены между двумя сульфатными группами, одна из них имеет основную ориентацию, а вторая разупорядочена по двум ориентациям. В отличие от **I**, в кристаллической структуре $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [9] катион NH_4^+ распределен в двух позициях $24(d)$ возле центра инверсии с равными заселенностями.

Лазерные исследования кристаллов **I** показали, что кристалл генерирует вторую оптическую гармонику (529,5 нм) при прохождении через него цуга chirпированных световых импульсов итербиевого твердотельного лазера с диодной накачкой ($\lambda_1 \approx 1059$ нм), что согласуется с кристаллографическими данными о псевдосимметричности кристалла **I**.

Отметим, что спектр излучения второй гармоники, так же как и спектр основного излучения лазера, имеет хорошо выраженную колоколообразную форму, однако наблюдается заметное сужение ширины спектра второй гармоники на уровне 0,5 амплитуды. При этом коэффициент преобразования основного излучения в кристалле во вторую гармонику по энергии составляет $\sim 10^{-3} \div 10^{-4}$.

ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований установлено, что:

- а) в части позиций кристаллической структуры сульфатные группы расположены в одной ориентации;
- б) наблюдается флюктуация в ориентации сульфатных групп, расположенных в дополнительной ориентации;
- в) в центросимметричных пространственных группах катион NH_4^+ занимает кристаллографический центр симметрии, который не соответствует собственной симметрии катиона;
- г) кристалл **I** генерирует вторую оптическую гармонику.

CIF-файл, содержащий все структурные данные по всем четырем пространственным группам, депонирован в CCDC под номером 999683-999686 (www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Автор выражает глубокую признательность к.ф.-м.н. С.А. Талипову и к.х.н. Ж.А. Ашурову (Институт биоорганической химии АН РУз) за рентгеноструктурный эксперимент и д.ф.-м.н., проф. А.К. Каххарову (Институт теплофизики АН РУз) за лазерные исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cooke A.H. // Proc. Roy. Soc. – 1949. – **A62**, N 2. – P. 269 – 276.
2. Штукенберг А.Г., Франк-Каменецкая О.В., Баннова И.И. и др. // Кристаллография. – 2000. – **45**, № 6. – С. 999 – 1005.
3. Рождественская И.В., Франк-Каменецкая О.В., Штукенберг А.Г., Баннова И.И. // Журн. структур. химии. – 2001. – **42**, № 4. – С. 753 – 765.
4. Лабутина М.Л., Марычев М.О. Материалы оптоэлектроники и лазерные технологии. ВМНШ – 2007. – Саранск, 2007.
5. Lipson H. // Proc. Roy. Soc. – 1935. – **A151**. – P. 347 – 356.

6. Oxford Diffraction Ltd. CrysAlisPro. Version. 1.171.33.44, 2009.
7. *Sheldrick G.M.* SHELX-97, Program for Crystal Structure Refinement, Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1997.
8. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**, N 1. – P. 112 – 122.
9. *Abdeen A.M., Will G., Schafer W., Kirfel A., Bargouth M.O., Recker K., Weiss A.* // Z. Kristallogr. – 1981. – **157**, N 1. – S. 147 – 166.
10. *Martini J.E.J.* // Ann. Geol. Surv. S. Africa. – 1983. – **17**. – P. 29 – 34.
11. *Cromer D.T., Kay M.I., Larson A.C.* // Acta Crystallogr. – 1967. – **B22**, N 2. – P. 182 – 187.
12. *Larson A.C., Cromer D.T.* // Acta Crystallogr. – 1967. – **22**, N 6. – P. 793 – 799.
13. *Palmer K.J., Wong R.Y., Lee K.S.* // Acta Crystallogr. – 1972. – **B28**, N 1. – P. 236 – 241.
14. *Kay M.I., Cromer D.T.* // Acta Crystallogr. – 1970. – **B26**, N 9. – P. 1349 – 1355.