

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 541.8

СТЕКЛО СОСТАВА $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8(\text{CH}_3)_2\text{SO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – ПРЕКУРСОР
ДЛЯ СИНТЕЗА КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8(\text{CH}_3)_2\text{SO}$

© 2019 г. И. А. Кириленко^{1, *}, Г. П. Панасюк¹, Л. А. Азарова¹, Л. И. Демина²,
И. В. Козережец¹, М. Г. Васильев¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия,
119991 Москва, Ленинский пр-т, 31

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Россия,
119071 Москва, Ленинский пр-т, 31, корп. 4

*E-mail: iakirilenko@mail.ru

Поступила в редакцию 12.12.2018 г.

После доработки 25.12.2018 г.

Принята к публикации 09.01.2019 г.

Синтезировано новое соединение состава $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ из стекла состава $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8(\text{CH}_3)_2\text{SO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, которое прямым синтезом получить невозможно. Соединение идентифицировано методом рентгенофазового анализа. На основании ИК-спектров сделан вывод о смешанной координации иона Al^{3+} с молекулами диметилсульфоксида, связь между лигандами осуществляется через атомы S и O.

Ключевые слова: стекло, координация иона Al^{3+} , диметилсульфоксид

DOI: 10.1134/S0044457X19070109

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время актуальной задачей является поиск новых экономически целесообразных методов получения чистых и/или особо чистых веществ [1–8]. Так, активно развивающимся современным направлением является использование стекол в качестве прекурсоров для получения новых чистых и/или особо чистых веществ или веществ с улучшенными характеристиками. Использование в качестве прекурсоров соединений металлов, содержащих легко уходящие молекулы диметилсульфоксида (ДМСО, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$) во внутренней координационной сфере и кластерные анионы бора в качестве противоионов, позволяет их применять в твердофазном синтезе новых веществ и материалов [4, 5] или, например, при низкотемпературном синтезе боридов металлов [6]. Получение материалов на основе стекол открывает широкие возможности варьирования их свойств. В настоящее время развивается перспективное направление по созданию материалов на основе жидкого натриевого стекла и солей кластерных анионов бора, которые могут использоваться в качестве защитных покрытий от нейтронного излучения [7, 8].

В настоящее время актуальной задачей остается получение электролизом особо чистого алюминия из его солей. Основную трудность пред-

ставляет наличие молекул воды в первой координационной сфере иона Al^{3+} , которая препятствует процессу его получения. Замена их на органическое соединение может способствовать решению этой проблемы [9]. С этой целью в работе [10] была предпринята попытка замены молекул воды в первой координационной сфере иона Al^{3+} на молекулы ацетона в системе $\text{AlCl}_3\text{--}(\text{CH}_3)_2\text{CO--H}_2\text{O}$. Исследование растворов этой системы методом ИК-спектроскопии показало, что ацетон в первую координационную сферу иона алюминия не входит. Кроме того, из данных квантово-химического расчета [11, 12] следует, что энергия образования комплекса Al^{3+} с шестью молекулами ацетона в 1.2 раза больше соответствующей энергии образования гидратного комплекса. Однако, несмотря на указанное преимущество в энергии, а также на то, что в изученных растворах молекул ацетона было достаточно для полного замещения первой координационной сферы иона Al^{3+} , вытеснения молекул воды не происходило.

ДМСО и вода – универсальные растворители, которые образуют между собой очень сильные водородные связи. Силы взаимодействия между молекулами $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ и H_2O в 1.5 раза больше, чем между молекулами воды [13].

Согласно приведенным в литературе [14–16] данным, конкурирующими лигандами за входде-

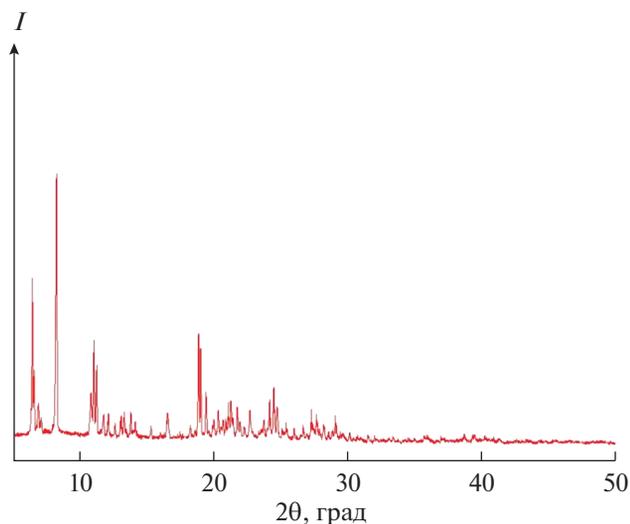


Рис. 1. Дифрактограмма безводного соединения состава $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8(\text{CH}_3)_2\text{SO}$.

ние в первую координационную сферу иона Al^{3+} являются $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ и H_2O . В работе [14] методом ЯМР исследована система $\text{AlCl}_3-(\text{CH}_3)_2\text{SO}-\text{H}_2\text{O}$ и установлено, что ионы Al^{3+} в первой координационной сфере предпочтительнее сольватируются молекулами воды. Сделано заключение, что полная замена молекул воды в первой координационной сфере Al^{3+} на $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ невозможна из-за стерического фактора, определяемого ионом Cl^- .

В работе [17] исследована система $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3-(\text{CH}_3)_2\text{SO}-\text{H}_2\text{O}$ и обнаружено явление стеклообразования. Стеклообразующие составы этой системы по фактуре весьма разнообразны: это и водные растворы разной степени вязкости, и твердые вещества с той или иной степенью прозрачности. Наибольший интерес представляет стекло состава $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8(\text{CH}_3)_2\text{SO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — прозрачное, твердое, с характерным раковистым изломом. Из результатов исследования его ИК-спектров следует, что молекулы $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ полностью замещают молекулы воды в первой координационной сфере иона Al^{3+} . Высказано предположение о возможности смешанной координации молекулами $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (через атомы S и O) иона Al^{3+} при вхождении в его первую координационную сферу.

Представляется интересным, сохранится ли комплекс $[\text{Al}\{(\text{CH}_3)_2\text{SO}\}_6]^{3+}$, присутствующий в стекле состава $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8(\text{CH}_3)_2\text{SO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, или произойдет его распад на составляющие после обезвоживания стекла. При сохранении комплекса можно предположить возможность получения нового безводного соединения состава $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ из стекла. Получить прямым синтезом соединение этого состава из-за не-

растворимости сульфата алюминия в $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, по данным Gaylord Cematic Company LLC USA, невозможно [18].

Цель исследования — выявление возможности получения безводного соединения $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ из водного стекла состава $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8(\text{CH}_3)_2\text{SO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ через дегидратацию с сохранением $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ в первой координационной сфере иона Al^{3+} .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза использовали $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16.5\text{H}_2\text{O}$ марки “ч. д. а.” и $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ фирмы Aldrich (99.9 мас. %). Синтез стекла проводили методом испарения воды в открытых контейнерах при температуре не выше 105°C (для $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ $t_{\text{кип}} = 189^\circ\text{C}$) по методике, описанной в работе [19]. Полученное стекло состава $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8(\text{CH}_3)_2\text{SO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ исследовали методом ИК-спектроскопии.

Обезвоживание стекла проводили нагреванием его в открытом контейнере, контролируя потерю массы и состав полученного продукта вплоть до полной кристаллизации образца. Расчет химической формулы сделали исходя из потери массы во время нагрева. Полученное соединение устойчиво на воздухе и отвечает составу $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, его идентифицировали методами РФА и ИК-спектроскопии.

Дифрактограммы соединения регистрировали на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK). ИК-спектры образцов записывали в интервале $4000-550\text{ см}^{-1}$ методом нарушенного полного внутреннего отражения на ИК-Фурье-спектрометре NEXUS фирмы NICOLET с использованием приставки MIRacle фирмы PIKETechnologies с алмазным кристаллом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена дифрактограмма полученного кристаллического соединения состава $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8(\text{CH}_3)_2\text{SO}$. Данные РФА свидетельствуют об индивидуальности полученного из стекла $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8(\text{CH}_3)_2\text{SO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ соединения состава $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8(\text{CH}_3)_2\text{SO}$.

Для изучения строения $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ исследованы его ИК-спектры (рис. 2). Многообразие полос поглощения в спектре нового соединения свидетельствует об участии в образовании комплекса не только донорных атомов $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, но и ионов SO_4^{2-} , с помощью которых образуются кислородные связи сульфоксидных цепочек. Реализация активности атомов O и S в $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, а также участие групп SO_4^{2-} в образовании комплекса приводят к появлению многочисленных

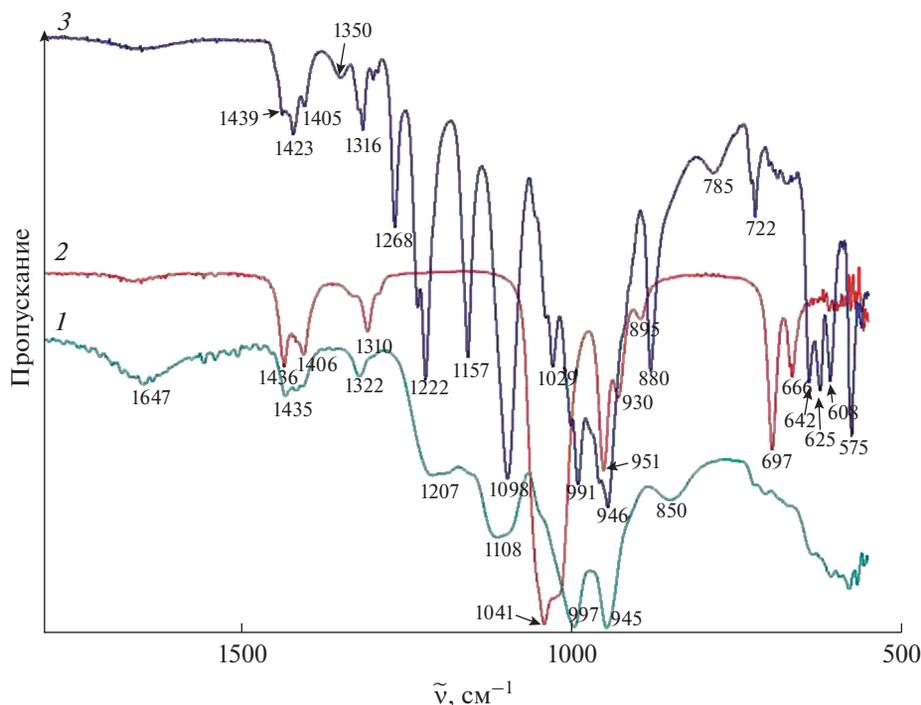


Рис. 2. ИК-спектры поглощения образцов: 1 – стекло состава $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8(\text{CH}_3)_2\text{SO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 2 – $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, 3 – безводное соединение состава $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8(\text{CH}_3)_2\text{SO}$.

полос поглощения в ИК-спектрах. Поскольку полоса $\nu(\text{S}=\text{O})$ при 1042 см^{-1} [20] в спектре свободного $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ отсутствует, как и в спектре стекла состава $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8(\text{CH}_3)_2\text{SO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [17], можно сделать вывод, что все донорные атомы молекулы $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, а также S и O участвуют в образовании связей. Если координация молекул $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ осуществляется через атом O, то это приводит к уменьшению частоты $\nu(\text{S}=\text{O})$ [21], а если через атом S – к увеличению этой частоты [22]. Появление новых полос поглощения как в низкочастотной ($1029, 991, 946, 881 \text{ см}^{-1}$), так и в высокочастотной ($1098, 1158, 1222, 1234, 1268 \text{ см}^{-1}$) области относительно $\nu(\text{S}=\text{O})$ свободного $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ свидетельствует о том, что комплексообразование происходит с участием как атомов S, так и атомов O. Расщепление полосы симметричных валентных колебаний иона SO_4^{2-} в спектрах стекла состава $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8(\text{CH}_3)_2\text{SO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и нового соединения состава $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ позволяет сделать вывод о вхождении иона SO_4^{2-} в первую координационную сферу алюминия.

Большое число полос в спектре соединения (как и в спектре стекла [17]) в интервале $1300\text{--}850 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2), не относящихся ни к $\nu(\text{S}=\text{O})$ свободного $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, ни к SO_4^{2-} в составе $\text{Al}_2\text{SO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, свидетельствует о разнообразии связей S–O.

Образование прочных связей с участием атомов O и S молекул $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ приводит к смещению электронной плотности в молекуле $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ и усилению связей C–H в метильных группах. В ИК-спектрах это выражается в высокочастотных сдвигах полос CH_3 -групп ($3015, 2921 \text{ см}^{-1}$) в $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ по сравнению с $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ ($2997, 2912 \text{ см}^{-1}$). Изменения наблюдаются и в области деформационных колебаний CH_3 -групп, что выражается появлением новой полосы при 1423 см^{-1} .

В спектре соединения $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ отсутствуют полосы поглощения при $2700, 2400 \text{ см}^{-1}$, отвечающие колебаниям OH-групп, и при 1649 см^{-1} , связанные с деформационными колебаниями $\nu(\text{HOH})$, которые фиксировались в спектрах кристаллогидрата $\text{Al}_2\text{SO}_4 \cdot 16.5\text{H}_2\text{O}$ и стекла $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8(\text{CH}_3)_2\text{SO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($3300\text{--}2910 \text{ см}^{-1}$ и $\nu(\text{HOH})$ при 1655 см^{-1}). Появляются лишь слабые полосы при 3482 см^{-1} и $\nu(\text{HOH})$ при 1649 см^{-1} , как и в спектре $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, что соответствует образованию водородных связей с координированным $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ или SO_4^{2-} . На основании вышесказанного можно сделать вывод о том, что молекулы воды полностью вытесняются из первой координационной сферы иона алюминия в соединении состава $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8(\text{CH}_3)_2\text{SO}$.

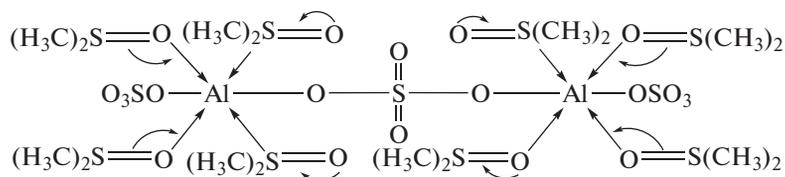


Рис. 3. Схема строения комплекса, определяющего структуру безводного соединения состава $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8(\text{CH}_3)_2\text{SO}$.

При анализе ИК-спектров обращает на себя внимание идентичность основных полос поглощения $\nu(\text{S}=\text{O})$ молекул $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, расщепление полосы симметричных валентных колебаний иона SO_4^{2-} в стекле $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8(\text{CH}_3)_2\text{SO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и в соединении $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ и, как следствие, вхождение молекул $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ в первую координационную сферу иона Al^{3+} через атомы S и O.

Следует отметить, что, согласно [13], ионы металлов с завершённой 18-электронной оболочкой координируются сульфоксидами через атом S, а с незавершённой электронной оболочкой, как, например, у атома Al {2}83}, должны координироваться через атом O. Таким образом, полученные нами данные вносят существенный вклад в представление о возможной смешанной координации атома Al сульфоксидами, и конкретно $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, через атомы S и O.

Подобная смешанная координация молекулами $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ отмечается в работе [23], где говорится о том, что в комплексах платиновых металлов возможна координация $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ как через атом S, так и через атом O. Интересна работа [24], в которой на основании фундаментальных исследований методами ИК-спектроскопии, ЯМР и РСА доказано, что в бромодиметилсульфоксидных комплексах осмия существует смешанная координация иона Os молекулами $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ через атомы S и O.

Стекло состава $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8(\text{CH}_3)_2\text{SO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ синтезировано по методике синтеза стекла состава $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [19]. В работе [17] отмечается подобие по способу получения и внешним признакам стекол $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8(\text{CH}_3)_2\text{SO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Целью работы [17] было «выяснение возможности замены молекул воды в первой координационной сфере иона алюминия в соединении $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ » на молекулы $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ с сохранением стеклообразного состояния. В результате исследования стекол $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ методом дифракции рентгеновских лучей и спектроскопии КР впервые для водно-электролитных стекол выделена структурная единица стекол $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, выявлена полимерная природа явления стеклообразования, оценена длина по-

лимерной цепи, количество элементарных звеньев и их размер [25]. Согласно полученным результатам, ближнее окружение иона Al^{3+} состоит из четырех молекул H_2O и двух ионов SO_4^{2-} . Один ион SO_4^{2-} является мостиковым, соединяющим два иона Al^{3+} , два других иона SO_4^{2-} – концевые. Выводы, сделанные ранее относительно строения стекол $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, по результатам рентгенодифракционного эксперимента, отработанного на растворах, спустя восемь лет были подтверждены немецкими исследователями при изучении структуры монокристалла состава $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 10.5\text{H}_2\text{O}$ методом РФА [26].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании вышеизложенного строение комплексов, определяющих структуру безводного соединения состава $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, можно представить в виде схемы, приведенной на рис. 3.

Можно предположить, что при определенных технических усовершенствованиях процесса получения алюминия из его солей это соединение можно использовать вместо солей галогенидов для получения алюминия.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований (проект № 01201353364). Исследование выполнено на оборудовании ЦКП ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Panasyuk G.P., Semenov E.A., Kozerozhets I.V. et al. // Dokl. Chemistry. 2018. V. 483. № 1. P. 272. <https://doi.org/10.1134/S0012500818110022>
2. Panasyuk G.P., Azarova L.A., Belan V.N. et al. // Theor. Found. Chem. Eng. 2018. V. 52. № 5. P. 879. <https://doi.org/10.1134/S0040579518050202>
3. Panasyuk G.P., Kozerozhets I.V., Semenov E.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 10. P. 1303. [Панасюк Г.П., Козерожец И.В., Семенов Е.А. и др. // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. № 10. С. 1286.] <https://doi.org/10.1134/S0036023618100157>

4. *Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 13. P. 1673. <https://doi.org/10.1134/S0036023617130022>
5. *Goeva L.V., Avdeeva V.V., Malinina E.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 8. P. 1050. [*Гоева Л.В., Авдеева В.В., Малинина Е.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 8. С. 1015.] <https://doi.org/10.1134/S0036023618080089>
6. *Avdeeva V.V., Polyakova I.N., Vologzhanina A.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 9. P. 112. [*Авдеева В.В., Полякова И.Н., Вологжанина А.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 9. С. 1182. doi 10.7868/S0044457X16090026] <https://doi.org/10.1134/S0036023616090023>
7. *Малинина Е.А., Скачкова В.К., Козерожец И.В. и др.* // Доклады Академии наук. 2019. Т. 404. № 1. С. 41.
8. *Skachkova V.K., Goeva L.V., Grachev A.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 1. P. 84. [*Скачкова В.К., Гоева Л.В., Грачев А.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 1. С. 81. doi 10.7868/S0044457X17010214] <https://doi.org/10.1134/S0036023617010211>
9. *Каблов В.Ф., Быкадоров Н.У., Жохова О.К. и др.* // Журн. Вестник Казанского технол. ун-та. 2013. Т. 16. № 1. С. 61.
10. *Panasyuk G.P., Lyashchenko A.K., Azarova L.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 6. P. 843. [*Панасюк Г.П., Лященко А.К., Азарова Л.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 6. С. 796. doi 10.7868/S0044457X18060211] <https://doi.org/10.1134/S0036023618060190>
11. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 09, Revision A.02/Gaucheian, Inc., Wallingford CT, 2009.
12. *Тараканова Е.Г., Юхневич И.Б., Либрович Н.Б.* // Журн. хим. физика. 2005. Т. 24. № 6. С. 44.
13. *Кукушкин Ю.Н.* // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 9. С. 54.
14. *Рындаревич С.Б.* Комплексообразование Al(III) в неводных растворах. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1984.
15. *Fratello A. et al.* // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. № 8. P. 3705.
16. *Thomas S., Reynolds W.N.* // Inorg. Chem. 1970. V. 9. № 1. P. 78.
17. *Kirilenko I.A., Demina L.I.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 10. P. 1368. [*Кириленко И.А., Демина Л.А.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 10. С. 1349.] <https://doi.org/10.1134/S0036023618100108>
18. Goylord Chemical Company L.L.C Your Global Leader for DMSO solutions k102.
19. *Kirilenko I.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 14. P. 1819. <https://doi.org/10.1134/S0036023617140042>
20. *Nakamoto K.* Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. N.Y.: Wiley, 1963.
21. *Cotton F.A., Francis R., Horrocks W.D.* // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. P. 1534.
22. *Wayland B.B., Shramm R.F.* // Inorg. Chem. 1969. V. 8. P. 971.
23. *Alessio E.* // Chem. Rev. 2004. V. 104. № 9. P. 4203.
24. *Rudnitskaya O.V., Kultyshkina E.K., Dobrokhotova E.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 9. P. 935. [*Рудницкая О.В., Култышкина Е.К., Доброхотова Е.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59 № 9. С. 1166. doi 10.7868/S0044457X14090153] <https://doi.org/10.1134/S003602361409014>
25. *Кириленко И.А.* Водно-электролитные стеклообразующие системы. Красанд, 2016.
26. *Fischer T., Eisenmann B.* // Z. Kristallogr. 1996. V. 211. № 7. P. 475.