

Ю. Д. КОНДРАШЕВ и А. И. ЗАСЛАВСКИЙ

СТРУКТУРА МОДИФИКАЦИЙ ДВУОКИСИ МАРГАНЦА

Введение

Настоящая работа посвящена изучению структуры модификаций двуокиси марганца, получаемых в чистом виде синтетическим путем и идентичных природным модификациям.

Разновидности синтетической MnO_2 по характеру рентгенограмм поликристалла могут быть разделены на пять групп, как показано на рис. 1.

Первыми изображены схемы рентгенограмм трех модификаций α -, β - и γ - MnO_2 . Далее следует группа из трех разновидностей, рентгенограммы которых близки к рентгенограмме γ - MnO_2 , но отличаются от

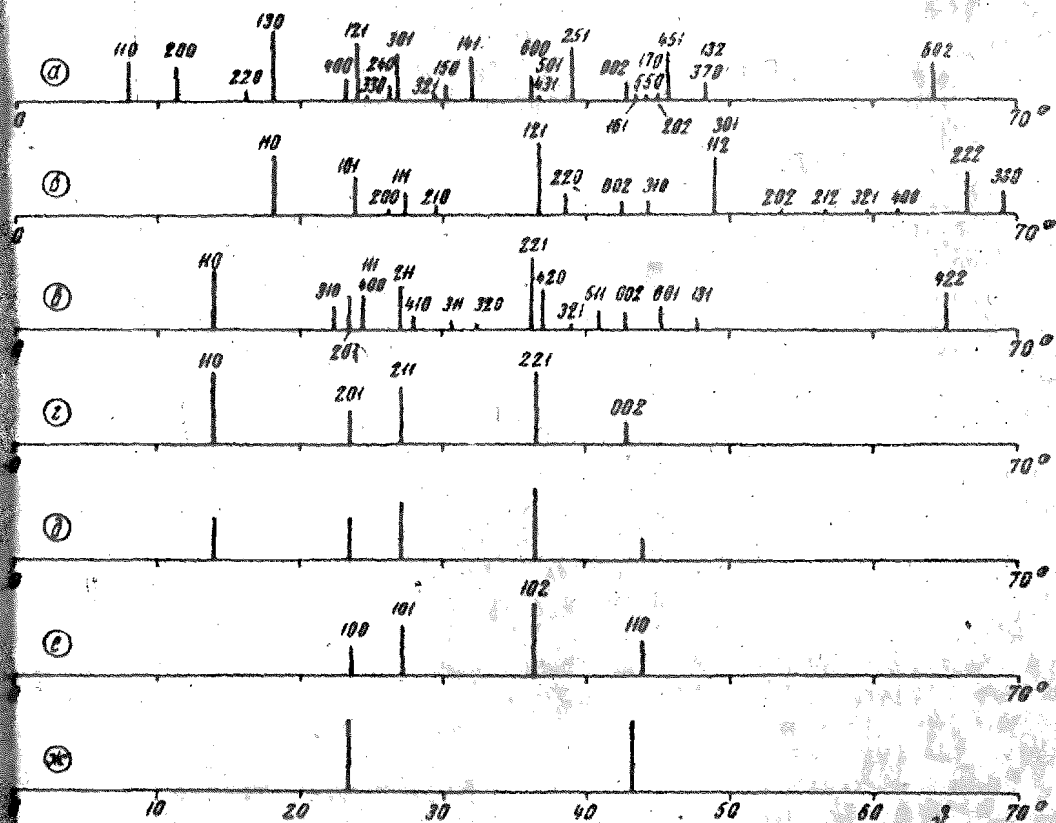


рис. 1. Схемы рентгенограмм структурных разновидностей синтетической MnO_2 :
 — α -модификации MnO_2 , б — β -модификации MnO_2 , в — γ -модификации MnO_2 ,
 — г — разновидностей типа γ -модификации MnO_2 , ж — полуморфной модификации MnO_2 .

ее главным образом отсутствием некоторых линий. Вещества этой группы обычно фигурируют под названием γ - MnO_2 [1, 2, 3], так как хорошо сформированная γ - MnO_2 (рис. 1, б) образуется крайне редко.

Мы предлагаем присвоить название $\gamma\text{-MnO}_2$ только хорошо сформированной γ -модификации MnO_2 , продукты же, характеризующиеся рентгенограммами $g-e$ (см. рис. 1), выделить в особую группу «типа $\gamma\text{-MnO}_2$ ».

Последней на рис. 1 изображена рентгенограмма полуаморфной модификации MnO_2 , обладающая двумя размытыми линиями.

Для двуокиси марганца характерна способность образовывать лишь мелкие кристаллы. Этим в значительной степени и объясняется ограниченность сведений о структурах ее модификаций, так как определение структуры по рентгенограммам порошков представляет значительные трудности. Однако прогресс кристаллохимии в последние годы, в частности развитие теории плотных упаковок и упаковок полиэдров [4, 5], создал большие дополнительные возможности для расшифровки структур. Одну из попыток использования этих возможностей и представляет данная работа.

3-модификация MnO_2 — пиролюзит

Структура пиролюзита изучалась Феррари [6], установившим принадлежность ее к типу рутила (пространственная группа $D_{2h}^{15} - P \frac{4}{mmm}$). Размеры ячейки, приводимые им, следующие: $a = 4,380 \text{ \AA}$, $c = 2,865 \text{ \AA}$. Этой структурой обладают два марганцевых минерала — пиролюзит и полианит [6, 7, 8].

Некоторые синтетические препараты (например MnO_2 , полученная термическим разложением $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$) также имеют структуру пиролюзита [6, 9]. Дюбуа [9] в 1936 г. предложил для них наименование $\beta\text{-MnO}_2$. И. С. Морозов и В. Г. Кузнецов [10] приводят следующие размеры ячейки синтетической «нитратной» 3-модификации MnO_2 : $a = 4,398 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $c = 2,867 \pm 0,001 \text{ \AA}$.

В основе структуры рутила лежит, как указывает Н. В. Белов [5], лишь слегка искаженная квадратизацией мотива плотнейшая гексагональная упаковка кислородных ионов. Заполненные октаэдры соединены двумя общими ребрами в колонки вдоль оси c , октаэдры соседних колонок соединены друг с другом вершинами.

Некоторые детали структуры $\beta\text{-MnO}_2$ нуждаются в уточнении. В первую очередь это относится к величине параметра атомов кислорода u . Определение последнего дало бы возможность некоторого суждения о типе химической связи в MnO_2 , который не может быть установлен из измерений магнитной восприимчивости ввиду одинакового количества свободных электронов в MnO_2 при ионной и ковалентной связи.

Установление величины параметра u . Определение производилось путем сравнения найденных экспериментально и вычисленных значений интенсивности линий рентгенограммы в зависимости от величины u . Было также произведено построение линейного сечения F^2 -ряда вдоль диагонали базиса.

Величина параметра u , найденная в результате сравнения интенсивностей, оказалась равной $0,302 \pm 0,004$, т. е. весьма хорошо совпадающей с величиной 0,303, вычисленной при предположении равенства расстояний катион—анион в октаэдре.

Линейное сечение F^2 -ряда привело к значению параметра $u = 0,31$, близкому к предыдущему.

Кроме равенства расстояний в октаэдре, найденная величина параметра u обуславливает сокращение общих ребер октаэдров до 2,45 Å и удлинение перпендикулярных им ребер до 2,86 Å и позволяет, таким образом, предположить наличие в $\beta\text{-MnO}_2$ преимущественно ионной связи.

Это представление было использовано при расшифровке структур других модификаций двуокиси марганца.

Точное определение размеров ячейки $\beta\text{-MnO}_2$. Съемка рентгенограмм образца $\beta\text{-MnO}_2$ (рис. 2, см. вклейку II, стр. 184) производилась в камере типа ВРС, изготовленной НИХИ ЛГУ, с диаметром кассеты 143,25 мм. Кассета предварительно калибровалась по эталонному веществу.

Были найдены следующие размеры ячейки: $a = 4,388 \pm 0,001 \text{ \AA}$, $c = 2,865 \pm 0,001 \text{ \AA}$, $c/a = 0,652_9$.

$\alpha\text{-MnO}_2$ — криптомелан

Другая модификация MnO_2 — криптомелан — была обнаружена при исследовании марганцевых руд Рамсделлом [12]. Название криптомелан предложено позже Ричмондом и Флейшером [13]. Дюбуа [9] в 1936 г. получил синтетическим путем препарат с отличной от $\beta\text{-MnO}_2$ рентгенограммой, который он предложил назвать $\alpha\text{-MnO}_2$. Идентичность $\alpha\text{-MnO}_2$ и криптомелана впервые установлена Грунером [14].

Как установлено на основании изучения монокристалла [13, 16], криптомелан обладает тетрагональной объемноцентрированной ячейкой с размерами: $a = 9,82 \text{ \AA}$, $c = 2,83 \text{ \AA}$ [13]. Пространственная группа и расположение ионов не известны. Имеются указания [14] на изоструктурность криптомелана, содержащего калий, с минералами голландитом, содержащим барий, и коронадитом, содержащим свинец.

Определение размеров ячейки $\alpha\text{-MnO}_2$. Образцы $\alpha\text{-MnO}_2$ с хорошо сформированной решеткой (близкой по степени совершенства к решетке нитратной $\beta\text{-MnO}_2$ (рис. 3, см. вклейку II, стр. 184)) получались медленным окислением MnSO_4 хлоратом калия в сернокислой среде, в присутствии K_2SO_4 . Состав исследованного образца отвечал формуле $\text{MnO}_{1,97}$, $\text{H}_2\text{O} - 3,36\%$, $\text{K}_2\text{O} - 3,05\%$.

На основании точных значений межплоскостных расстояний $\alpha\text{-MnO}_2$, полученных из снимка в камере типа ВРС, были установлены следующие размеры ячейки синтетической $\alpha\text{-MnO}_2$: $a = 9,815 \pm 0,001 \text{ \AA}$, $c = 2,847 \pm 0,001 \text{ \AA}$, $c/a = 0,290_5$.

Установление пространственной группы $\alpha\text{-MnO}_2$. Наличие отражений лишь с четной суммой индексов подтверждает центрированность ячейки. Подобными погасаниями обладают восемь пространственных групп: $J \frac{4}{m}$,

$J4$, $J\bar{4}$ (рентгеновская группа $\frac{4}{m}$, лауэ-класс $\frac{4}{m}$), $J \frac{4}{mmm}$, $J4m2$, $J\bar{4}2m$, $J4mm$, $J\bar{4}2$

(рентгеновская группа $\frac{4}{mmm}$, лауэ-класс $\frac{4}{mmm}$) [17].

Вследствие существования аналогии в расположении октаэдров по оси с между $\alpha\text{-MnO}_2$ и $\beta\text{-MnO}_2$ можно предположить наличие плоскости симметрии, перпендикулярной этой оси. Это предположение приводит к выбору пространственной группы $C_{4h}^5 - J \frac{4}{m}$ (рис. 4).

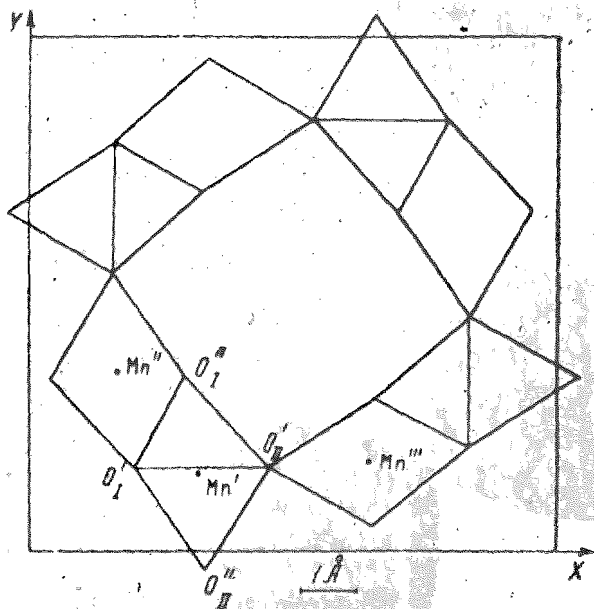


Рис. 4. Элементарная ячейка $\alpha\text{-MnO}_2$.

Определение координат ионов. Ячейка $\alpha\text{-MnO}_2$ содержит 8 ионов марганца и 16 ионов кислорода. Ионы марганца и кислорода находятся в 8-кратном положении с двумя степенями свободы (координата $z = 0$ или $\frac{1}{2}$). Таким образом, определению подлежат 6 независимых параметров. Нахождение координат ионов производилось методом проб и ошибок с использованием некоторых кристаллохимических закономерностей.

В результате были найдены следующие координаты ионов:

$$\begin{array}{lll} \text{Mn } x = 0,330, & y = 0,150, & z = 0,500, \\ \text{O}_I & x = 0,205, & y = 0,160, & z = 0,000, \\ \text{O}_{II} & x = 0,458, & y = 0,160, & z = 0,000. \end{array}$$

Точность определения — $\pm 0,005$. Между экспериментальными и рассчитанными значениями интенсивности имеется некоторое расхождение, которое может быть объяснено тем, что при расчете предполагалась незаполненность каналов, идущих в структуре вдоль осей четвертого порядка (рис. 5, см. вклейку II, стр. 184). Свободный просвет этих каналов равен 2,4 Å, каналы имеют полости с минимальным диаметром ~ 3 Å, который вполне достаточен для помещения иона калия (диаметр 2,66 Å) или молекулы воды (диаметр 2,76 Å). Координаты центров этих полостей — $0\ 0\ \frac{1}{2}$ и $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$ — соответствуют 2-кратному положению в группе C_{4h}^2 . Таким образом число дополнительных частиц в элементарной ячейке равно 2. Это согласуется с данными Грунера [14], выведенными на основании химического анализа. Частицы в полостях окружены 12 ионами кислорода, из которых 8 находятся на более близком расстоянии (табл. 1).

Был произведен расчет интенсивности для идеального состава ячейки $8\text{MnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и для реального состава исследовавшегося образца ($\text{Mn}_{7,75}^{+4} \text{Mn}_{0,24}^{+2}$) $\text{K}_{0,54} \text{O}_{16} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1,48}$. Сравнение с экспериментальными данными показывает, что учет влияния частиц (молекул воды), находящихся в пустотах, значительно улучшает совпадение интенсивностей.

В табл. 1 приведены межионные расстояния в структуре $\alpha\text{-MnO}_2$.

Таблица 1

Межионные расстояния в структуре $\alpha\text{-MnO}_2$

Расстояния в октаэдре, Å	
Mn — O _I	1,88
Mn — O _{I'}	1,89
Mn — O _{II}	1,90
Mn — O _{II'}	1,90
O _I — O _{II}	2,78
O _{I'} — O _{II'}	2,78
O _{II} — O _{II'}	2,70
O _I — O _{I'}	2,44
O _I — O _{II}	2,38

Расстояния между Mn⁴⁺ различных октаэдров, Å

Mn' — Mn''	2,89
Mn' — Mn'''	3,46

Расстояние между ионами в полостях, Å

K ⁺ — O _I	2,92
K ⁺ — O _{II}	3,33

Структура α - MnO_2 в смысле расположения и связи частиц в пустотах имеет много общего с цеолитными структурами. Этот вывод подтверждается указаниями на обратимое удаление воды при нагревании и возможность ионного обмена в криптомелане [14].

γ -модификация MnO_2 — рамсделлит

Наименование γ - MnO_2 было предложено Глемзером [1] для синтетической MnO_2 , имеющей отличную от α - и β - MnO_2 рентгенограмму. Но впервые рентгенограмма этого вида была описана Дюбуа [9], считавшим ее рентгенограммой самостоятельного окисла с формулой $\text{MnO}_{1,88}$.

γ - MnO_2 с хорошо сформированной решеткой получается, как правило, лишь в результате вторичной термической обработки. Так, она была получена при кипячении полуаморфной MnO_2 в воде или в разбавленной HNO_3 [2, 15] и при нагреве полуаморфной MnO_2 (см. ниже, стр. 186) в запаянной ампуле [15]. Хорошо сформированная γ - MnO_2 была получена также при окислении β - Mn_2O_3 хлором при температуре $75\text{--}80^\circ\text{C}$ [10]. Состав ее близок к MnO_2 ; при 325°C наступает необратимое превращение ее в β - MnO_2 , поэтому авторы считают, что γ - MnO_2 является истинной полиморфной модификацией MnO_2 .

Получение γ - MnO_2 . Хорошо сформированная γ -модификация MnO_2 получалась кипячением электроосажденной MnO_2 , представлявшей собой дисперсную и плохо сформированную ϵ -модификацию MnO_2 (см. ниже, стр. 185—186), в $3N$ HNO_3 или нагревом ее же в воде при 130° . Состав γ - MnO_2 , полученной по первому варианту, был $\text{MnO}_{1,995}$, содержание воды 3,08%, уд. вес $4,81\text{ г см}^{-3}$.

Результаты анализа в соответствии с литературными данными [10] позволяют считать этот продукт одной из модификаций двуокиси марганца. Рентгенограмма γ - MnO_2 (рис. 6, см. вклейку II, стр. 184) содержит 16 линий (различной степени четкости).

Определение симметрии и элементарной ячейки. Анализ рентгенограммы γ - MnO_2 показывает, что наиболее четкими линиями являются линии гексагональной плотнейшей упаковки ионов кислорода (имеющиеся и на рентгенограмме β - MnO_2). Поэтому можно было предположить, что в основе структуры γ - MnO_2 лежит гексагональная плотнейшая упаковка кислородных ионов с иным, чем у β - MnO_2 , мотивом расположения ионов марганца. Из близости линии 002 β - MnO_2 и соответствующей линии γ - MnO_2 можно было сделать вывод о наличии в γ - MnO_2 колонок октаэдров вдоль оси c . Так как ячейка β - MnO_2 , содержащая две молекулы, является минимальной в гексагональной упаковке, имеющей колонки октаэдров, то при поисках ячейки γ - MnO_2 естественно было удвоить ячейку β - MnO_2 , удвоив одно из ребер a . Эта операция позволила произвести индентификацию всех линий рентгенограммы γ - MnO_2 и привела к ромбической ячейке с размерами: $a = 9,32 \pm 0,01\text{ \AA}$, $b = 4,46 \pm 0,01\text{ \AA}$, $c = 2,850 \pm 0,005\text{ \AA}$.

Число молекул MnO_2 в ячейке — 3,91, т. е. 4. Увеличение объема на одну молекулу MnO_2 по отношению к β - MnO_2 равно 7%.

Возможное расположение ионов и пространственная группа. Ввиду большого числа погасаний, обусловленных структурной амплитудой, не представлялось возможным установить рентгеновскую и пространственную группы. Поэтому установление пространственной группы производилось после определения мотива расположения ионов марганца.

Наличие на рентгенограмме сильной линии 110 заставляет предположить, что ионы марганца расположены близко к диагональной пло-

* В статье [23], опубликованной в 1950 г., содержится указание на установление Флейшером для рамсделлита ромбической ячейки с размерами: $a = 4,5\text{ \AA}$, $b = 9,2\text{ \AA}$, $c = 2,83\text{ \AA}$.

скости (110), а отсутствие линий 100, 200 и 010, 020 говорит о равномерном распределении ионов по октаэдрам в плоскостях, перпендикулярных осям a и b . Этим условиям удовлетворяет лишь одно расположение Mn^{+4} (рис. 7), отвечающее пространственной группе $D_{2h}^{16} - Pnam$. Погасания для этой пространственной группы совпадают с погасаниями рентгенограммы.

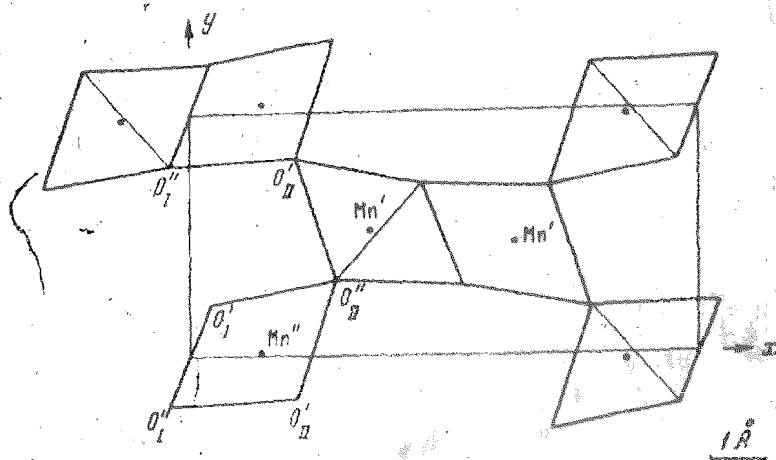


Рис. 7. Элементарная ячейка γ - MnO_2 .

Найденный мотив характеризует структурный тип диаспорагетита. Близость структур γ - MnO_2 и диаспорагетита проявляется и в сходстве их рентгенограмм.

Определение координат ионов. Ионы марганца и кислорода в ячейке γ - MnO_2 находятся в 4-кратных положениях с двумя степенями свободы. Следовательно, определению подлежали 6 независимых параметров. Нахождение координат производилось методом проб и ошибок с учетом закономерностей строения ионных кристаллов. Найденные координаты ионов равны:

$$\begin{array}{lll} Mn & x = 0,140, & y = 0,020, & z = 0,250, \\ O_I & x = 0,03_s, & y = 0,21_s, & z = 0,750, \\ O_{II} & x = 0,28_s, & y = 0,31_s, & z = 0,250. \end{array}$$

Погрешность определения координат $Mn^{+4} \pm 0,005$; для кислородных ионов точность ниже.

Приведенные координаты обуславливают поворот сдвоенных колонок октаэдров на 5° от среднего положения в направлении квадратизации (рис. 7), т. е. в противоположную сторону по сравнению с поворотом в структуре диаспорагетита [19], обусловленным водородной связью и ведущим к сближению двух ионов кислорода (O_I и O_{II}) в незаполненных октаэдрах.

Вычисленные и экспериментальные значения интенсивностей обнаруживают удовлетворительное совпадение. Некоторые имеющиеся расхождения могут быть объяснены несовершенством структуры, заключающимся в перемещении части ионов марганца в незаполненные октаэдры. Так, расчет, сделанный при предположении нахождения в пустых октаэдрах $1/8$ части ионов марганца, заметно улучшает совпадение интенсивностей. Подобное явление имеет место и в структуре β - MnO_2 , когда рентгенограмма последней характеризуется ослаблением линий 110, 310, 330 и некоторых других [3, 18].

Межионные расстояния в структуре γ -модификации MnO_2 приведены в табл. 2.

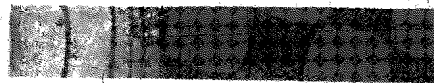


Рис. 2. Рентгенограмма $\beta\text{-MnO}_2$



Рис. 3. Рентгенограмма $\alpha\text{-MnO}_2$

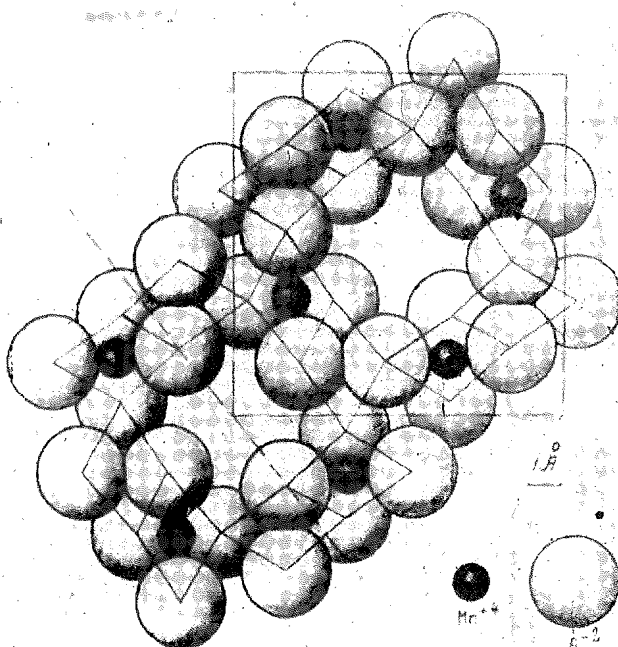


Рис. 5. Вид структуры $\alpha\text{-MnO}_2$ сверху



Рис. 6. Рентгенограмма $\gamma\text{-MnO}_2$



Рис. 8. Рентгенограмма разновидности ϵ (см. рис. 1) ($\alpha\text{-MnO}_2$)

Таблица 2

Межионные расстояния в структуре γ - MnO_2

Расстояния в октаэдре, Å

$\text{Mn} - \text{O}_{\text{II}}$	1,94
$\text{Mn} - \text{O}_{\text{I}}$	1,93
$\text{Mn} - \text{O}_{\text{II}}$	1,85
$\text{Mn} - \text{O}_{\text{II}}$	1,87
$\text{O}_{\text{I}} - \text{O}_{\text{I}}$	2,44
$\text{O}_{\text{II}} - \text{O}_{\text{I}}$	2,46
$\text{O}_{\text{I}} - \text{O}_{\text{II}}$	2,76
$\text{O}_{\text{I}} - \text{O}_{\text{II}}$	2,73
$\text{O}_{\text{II}} - \text{O}_{\text{II}}$	2,73

Расстояния между ионами различных октаэдров, Å

$\text{Mn}' - \text{Mn}'$	2,97
$\text{Mn}' - \text{Mn}''$	3,36
$\text{O}_{\text{I}} - \text{O}_{\text{II}}$	3,24
$\text{O}_{\text{I}} - \text{O}_{\text{I}}$	3,11
$\text{O}_{\text{I}} - \text{O}_{\text{II}}$	3,53
$\text{O}_{\text{II}} - \text{O}_{\text{II}}$	2,73
$\text{O}_{\text{II}} - \text{O}_{\text{I}}$	3,53

Группа продуктов типа γ -модификации MnO_2

Структура первого продукта этой группы [11] представляет собой дисперсную γ - MnO_2 с несовершенной решеткой.

Наиболее интересной является структура третьего продукта (рис. 1, e), полученного окислением $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ в 2N HNO_3 хлоратом калия. Состав этого продукта — $\text{MnO}_{1,97}$, т. е. близок к MnO_2 ; содержание воды 5,3%. Рентгенограмма продукта e (рис. 1) содержит четыре линии (рис. 1 и 8, см. вклейку II, стр. 184), причем четкость этих линий наибольшая, а интенсивность фона — наименьшая среди продуктов группы. Характерным отличием этой рентгенограммы от рентгенограммы γ - MnO_2 является смещение на ней линии 002 и отсутствие линии 110, присущей γ - MnO_2 .

Линии рентгенограммы e (рис. 1) соответствуют линиям плотнейшей гексагональной упаковки ионов кислорода и могут быть индифицированы при этом предположении, что приводит к гексагональной ячейке со следующими размерами: $a = 2,786 \pm 0,001 \text{ Å}$, $c = 4,412 \pm 0,001 \text{ Å}$, $c/a = 1,584$, $z = 1$. Увеличение объема на одну молекулу MnO_2 по сравнению с β - MnO_2 равно 7%.

Ионы марганца занимают в структуре такие положения, которые не создают на рентгенограмме дополнительных линий по сравнению с линиями гексагональной упаковки, т. е. распределены статистически по двум возможным положениям. Такому расположению соответствует решетка типа NiAs; пространственная группа $D_{6h}^4 - C_{6h}^6$, базис ячейки

$$O \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}, \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4} \right), \frac{1}{2} \text{Mn} \left(0, 0, 0, 0, 0, \frac{1}{2} \right).$$

Результаты подсчета показывают хорошее совпадение интенсивностей.

Структура e (рис. 1), таким образом, обладает специфическим мотивом расположения ионов марганца и в этом смысле должна быть признана самостоятельной модификацией двуокиси марганца, что подтверждается

и данными химического анализа. Мы предлагаем для нее наименование ϵ - MnO_2 .

Можно предположить, что структура рис. 1, ϵ содержит мотив γ - MnO_2 , но октаэдры этого мотива не образуют бесконечных колонок по оси c . Последнее обуславливает сокращение соответствующего межатомного расстояния 002.

Полуаморфная модификация MnO_2

Полуаморфная двуокись марганца характеризуется наличием на рентгенограмме двух линий с межплоскостными расстояниями 2,43 Å и 1,42 Å (рис. 1, ϵ) и иногда третьей линии с $d/n = 7,13$ Å [2, 3, 18]. М. К. Мельникова [15] установила, что полуаморфная MnO_2 в зависимости от способа получения ее может при термической обработке (старении) переходить либо в α -, либо в γ - MnO_2 .

Состав полуаморфных препаратов колеблется от $\text{MnO}_{1,7}$ до MnO_2 . Содержание воды велико и находится в пределах 15–40%.

Если рассматривать линии рентгенограммы полуаморфной MnO_2 как линии гексагональной упаковки кислородных ионов, то им следует приписать индексы 100 и 110, которые соответствуют отражениям от граней призмы. Можно предположить о наличии в данном случае не отдельных слоев, а пакетов слоев небольшой толщины гексагональной упаковки ионов кислорода со статистически распределенными ионами марганца. Причиной разделения этих пакетов следует считать воду, всегда содержащуюся в полуаморфных препаратах (среднее содержание 20% соответствует молекулярному составу $\text{MnO}_{2,1,2} \cdot \text{H}_2\text{O}$). При термической обработке (старении) препаратов, приводящей к образованию упорядоченных структур, вода удаляется. Содержание кислорода при этом обычно остается без изменений.

Исследовались также взаимные переходы модификаций: а) переход полуаморфной двуокиси в различные модификации MnO_2 , б) переходы дисперсной ϵ - MnO_2 в другие модификации и в) переход α - и γ - MnO_2 в β - MnO_2 .

Государственный институт
прикладной химии

Цитированная литература

1. Glemser O., Ber. Deutsch. chem. Ges., 72B, 1879 (1939).
2. Feitknecht W., Marti W., Helv. Chim. Acta, 28, 149 (1945).
3. Cole W., Wadsley A., Walkley A., Trans. El. Soc., 92, 133 (1947).
4. Наулинг Л., Природа химической связи. — Госхимиздат, М.—Л., 1947.
5. Белов Н. В., Структура ионных кристаллов и металлических фаз. — Изд. АН СССР, М.—Л., 1947.
6. Ferrary A., Rend. d. Acc. Naz. d. Lincei, 3, 224 (1926).
7. John A. St., Phys. Rev., 21, 389 (1923).
8. Роде Е. Я. и Роде Т. В., Физико-химическое изучение марганцевых минералов и руд. — Изд. АН СССР, М.—Л., 1937.
9. Dubois P., Ann. Chim., 5, 411 (1936).
10. Морозов К. С. и Кузнецов В. Г., Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 4, 343 (1949).
11. Котов В. П., Завод. лабор., 10, 563 (1941).
12. Ramsdell L., Am. Mineral., 17, 143 (1932).
13. Richmond W. a. Fleischer M., Am. Mineral., 27, 607 (1942).
14. Gruner J., Am. Mineral., 28, 497 (1943).
15. Мельникова М. К., Диссертация. — ГИИХ, Л., 1946.
16. Ramsdell L., Am. Mineral., 27, 611 (1942).
17. Жданов Г. С. и Поспелов В. А., ЖЭТФ, 15, 709 (1945).
18. McMurdie H., Trans. Electr. Soc., 86, 312 (1944).
19. Ewing F., J. Chem. Phys., 3, 203 (1935).
20. Кондрашев Ю. Д., Диссертация. — ГИИХ, Л., 1949.
21. Byström A. M., Acta Chem. Scand., 3, 163 (1949).
22. Byström A. M., Acta Cryst., 3, 146 (1950).
23. Moore T., Ellis M. a. Selwood P. J. Am. Chem. Soc., 72, 856 (1950).