

Відому в літературі сполуку $Zn_4Sb_2O_9$ при дослідженні системи не виявили.

Висновки. У процесі дослідження фазових рівноваг у системі $ZnO-Sb_2O_5$ підтвердили існування хімічних сполук $ZnSb_2O_6$ і $Zn_7Sb_2O_{12}$. Першу сполуку одержали в чистому стані, а другу – лише у суміші з 10 % домішок. Виконали хімічний аналіз сполуки $ZnSb_2O_6$, який підтвердив передбачений склад.

Вивчили структуру обох сполук, визначили основні параметри структури та побудували моделі структур.

Сполука $ZnSb_2O_6$ кристалізується у тетрагональній системі, просторова група $P4_2/mnm$, параметри елементарної комірки: $a = 0,4669(1)$, $c = 0,9310(3)$ нм; $Z = 2$; $\rho_{\text{експ.}} = 6,52$ г/см³, $\rho_{\text{обч.}} = 6,665$ г/см³.

Структура сполуки $Zn_7Sb_2O_{12}$ типу шпінелі, має гранецентровану кубічну ґратку, просторова група $Fd\bar{3}m$, параметр елементарної комірки: $a_{\text{експ.}} = 0,8597$ нм; $a_{\text{літ.}} = 0,8594$ нм. Скелет кристалічної ґратки утворюють атоми Оксигену, атоми Цинку розташовані у тетраедричних порожнинах та у 2/3 частині октаедричних порожнин, а атоми Стилбію розміщені у 1/3 частині октаедричних порожнин.

Дослідили температурну залежність діелектричної сталості та питомої електропровідності сполуки $ZnSb_2O_6$ і встановили, що обидва параметри параболічно зростають зі зростанням температури.

Існування відомої в літературі сполуки $Zn_4Sb_2O_9$ в наших експериментах не підтвердили.

Література

1. Clark G. L., Reynolds D. A. The crystal structure of zinc meta-antimonate $Zn(SbO_3)_2$ // Z. Krist.– 1938.– Bd. 98.– S. 185–190.
2. Byström A., Hök B., Mason B. The crystal structure of zinc metaantimonate and similar compounds // Ark. kemi miner. geol.– 1941.– Bd. 15B, №4.– S. 1–8.
3. Stähl S. The crystal structure of $ZnSb_2O_4$ and isomorphous compounds // Ark. kemi miner. geol.– 1943.– Bd. 17B, № 5.– S. 1–7.
4. Гедакян Дж. А., Унанян Л. Г. // Материалы 4-го Респ. совещ. по неорган. химии.– Ереван, 1976.– С. 153–155.
5. Puebla E. G., Rios E. G., Monge A., Rasines I. Crystal growth and structure of diantimony (III) zinc oxide // Acta Cryst.– 1982.– Vol. 38B, № 7.– P. 2020–2022.
6. Миян П. М., Кун Г. В., Семрад О. О. Фазові рівноваги та деякі властивості сполук в системі $Zn-Sb-O$ // Наук. вісн. УжНУ. Сер. “Хімія”.– 2005.– Вип. 13–14.– С. 102–105.
7. Миян П. М., Семрад Е. Е., Кун А. В. Фазовые равновесия в системе $Zn-Sb-O$ // Конденсированные среды и межфазные границы.– 2006.– Т. 8, № 4.– С. 312–314.
8. Миян П. М., Семрад О. О., Кун Г. В., Крафчик С. С., Соломон А. М. Фізико-хімічне дослідження сплаву ортостибату (III,V) цинку // Наук. вісн. УжНУ. Серія “Хімія”.– 2007.– Вип. 17–18.– С. 202–204.
9. Крешков А. П. Ановы аналитической химии.– Т. 2.– М.: Химия, 1970.– 456 с.
10. Немодрук А. А. Аналитическая химия сурьмы.– М.: Наука, 1978.– 222 с.
11. Миян П. М., Семрад О. О., Студеняк Я. І., Кун Г. В. Аналіз хімічного складу сплавів та сполук протрійних систем $Pb(Hg)-Sb-O$ // Наук. вісн. УжНУ. Сер. “Хімія”.– 2006.– Вип. 15–16.– С. 24–27.

Статтю подано до редколегії
16.09.2008 р.

УДК 536.42:548.3:546.22 (546.56+546.74+546.221+546.23)

О. П. Назарчук – аспірант кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

І. І. Мазурець – кандидат хімічних наук, старший викладач кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

І. Д. Олексюк – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

Л. Д. Гулай – кандидат хімічних наук, доцент, завідувач кафедри екології Волинського національного університету імені Лесі Українки

Системи $Cu_2S(Se)-NiS(Se)-SiS_2(Se)$ та кристалічна структура сполуки $Cu_4NiSi_2S_7$

Роботу виконано на кафедрі загальної та неорганічної хімії ВНУ ім. Лесі Українки

Рентгенофазовим аналізом встановлено фазові рівноваги в системах $Cu_2S-NiS-SiS_2$ та $Cu_2Se-NiSe-SiSe_2$ при 670 К. Побудовано політермічні перерізи Cu_2SiS_3-NiS та Cu_2SiSe_3-NiSe за допомогою рентгенофазового та

диференційно-термічного аналізу. У системі $\text{Cu}_2\text{S}-\text{NiS}-\text{SiS}_2$ встановлено існування сполуки $\text{Cu}_4\text{NiSi}_2\text{S}_7$. Методом порошку досліджено кристалічну структуру сполуки $\text{Cu}_4\text{NiSi}_2\text{S}_7$, яка кристалізується в просторовій групі $C121$ з параметрами елементарної комірки $a = 1,154363(2)$ нм, $b = 0,53186(2)$ нм, $c = 0,81638(2)$ нм, $\beta = 98,779(2)^\circ$.

Ключові слова: ізотермічний переріз, діаграма стану, кристалічна структура.

Назарчук О. П., Мазурець І. І., Олексюк І. Д., Гулай Л. Д. Системи $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se})-\text{NiS}(\text{Se})-\text{SiS}_2(\text{Se})$ и кристаллическая структура соединения $\text{Cu}_4\text{NiSi}_2\text{S}_7$. Рентгенофазовим аналізом установлені фазові рівноваги в системах $\text{Cu}_2\text{S}-\text{NiS}-\text{SiS}_2$ и $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{NiSe}-\text{SiSe}_2$ при 670 К. Побудовані політермічні розрізи $\text{Cu}_2\text{S}-\text{NiS}-\text{SiS}_2$ и $\text{Cu}_2\text{SiSe}_3-\text{NiSe}$ с помощью рентгенофазового и дифференциально-термического анализів. В системі $\text{Cu}_2\text{S}-\text{NiS}-\text{SiS}_2$ установлені існування сполуки $\text{Cu}_4\text{NiSi}_2\text{S}_7$. Методом порошку досліджено кристалічну структуру сполуки $\text{Cu}_4\text{NiSi}_2\text{S}_7$, кристалізується в просторовій групі $C121$ с параметрами елементарної комірки $a = 1,154363(2)$ нм, $b = 0,53186(2)$ нм, $c = 0,81638(2)$ нм, $\beta = 98,779(2)^\circ$.

Ключевые слова: изотермический разрез, диаграмма состояния, кристаллическая структура.

Nazarchuk O. P., Mazurec I. I., Oleksyuk I. D., Gulay L. D. The $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se})-\text{NiS}(\text{Se})-\text{SiS}_2(\text{Se})$ Systems and Crystal Structure of $\text{Cu}_4\text{NiSi}_2\text{S}_7$. Phase equilibria in the $\text{Cu}_2\text{S}-\text{NiS}-\text{SiS}_2$ and $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{NiSe}-\text{SiSe}_2$ systems at 670 K were investigated using phase X-ray diffraction. Polythermal sections $\text{Cu}_2\text{SiS}_3-\text{NiS}$ and $\text{Cu}_2\text{SiSe}_3-\text{NiSe}$ were constructed using X-ray diffraction and differential thermal analysis. $\text{Cu}_4\text{NiSi}_2\text{S}_7$ compound is formed in the $\text{Cu}_2\text{S}-\text{NiS}-\text{SiS}_2$ system. The crystal structure of $\text{Cu}_4\text{NiSi}_2\text{S}_7$ was investigated using powder method. It crystallizes in the space group $C121$ with lattice parameters $a = 1,154363(2)$ nm, $b = 0,53186(2)$ nm, $c = 0,81638(2)$ nm, and $\beta = 98,779(2)^\circ$.

Key words: isothermal section, phase diagram, crystal structure.

Постановка наукової проблеми та її значення. Дослідження систем $\text{Cu}_2\text{S}-\text{NiS}-\text{SiS}_2$ та $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{NiSe}-\text{SiSe}_2$ проведено з метою пошуку нових тетраїчних сполук. Автори [1] встановили, що в сульфурвмісній системі утворюється сполука складу $\text{Cu}_2\text{NiSiS}_4$, яка кристалізується в просторовій групі $C121$ з параметрами елементарної комірки $a = 0,5143(3)$ нм, $b = 0,5311(3)$ нм, $c = 0,5179(3)$ нм, $\beta = 89,60^\circ$.

Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ досліджена частково [2–5]. У системі виявлено три тернарні сполуки: Cu_2SiS_3 , Cu_8SiS_6 , Cu_4SiS_4 . За даними [3; 5] Cu_2SiS_3 плавиться конгруентно при 1198 К, має поліморфне перетворення при 1113 К, що не узгоджується з даними [2], та кристалізується в просторовій групі $Cmc2_1$ з параметрами елементарної комірки $a = 1,0981(3)$ нм, $b = 0,6416(3)$ нм, $c = 0,6046(3)$ нм. Сполука Cu_8SiS_6 плавиться конгруентно при 1303 К, кристалізується в просторовій групі $Pmn2_1$ з параметрами елементарної комірки $a = 0,6992(3)$ нм, $b = 0,6900(3)$ нм, $c = 0,9772(3)$ нм. Тернарна сполука Cu_4SiS_4 плавиться також конгруентно при 1183 К та кристалізується в просторовій групі Cc з параметрами елементарної комірки $a = 0,6332(3)$ нм, $b = 1,1230(3)$ нм, $c = 0,6273(3)$ нм [6].

Система $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SiSe}_2$ є квазібінарним перерізом у потрійній системі $\text{Cu}-\text{Si}-\text{Se}$. У ній утворюються дві сполуки, одна з яких Cu_8SiSe_6 плавиться при 1380 К, і Cu_2SiSe_3 , яка плавиться при 1185 К. Обидві сполуки мають поліморфізм при 335 К (Cu_8SiSe_6) і 890 К (Cu_2SiSe_3). Координати евтектичних точок: 1275 К, 90 мол. % Cu_2Se ; 1155 К, 40 мол. % Cu_2Se ; перитектичної точки – 1190 К, 47 мол. % Cu_2Se . При 413 К спостерігається евтектоїдне перетворення твердих розчинів на основі високо-температурної модифікації Cu_2Se . Розчинність на основі Cu_2Se складає 5 мол. % SiSe_2 . Сполука Cu_8SiSe_6 кристалізується в просторовій групі $P4_232$ з періодом ґратки $a = 1,02296(1)$ нм, що дає змогу віднести її до структурного типу Ag_8SiSe_6 . Низькотемпературна модифікація сполуки Cu_2SiSe_3 відповідає просторовій групі $I42m$ з періодами $a = 0,5550(2)$, $c = 1,0718(4)$ нм [7].

Матеріали і методи. Синтез досліджуваних сплавів систем $\text{Cu}_2\text{S}-\text{NiS}-\text{SiS}_2$ та $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{NiSe}-\text{SiSe}_2$ проводили однотемпературним методом у вакуумованих кварцових контейнерах із високочистих елементів (Cu, 99,999 ваг. %; Ni, 99,92 ваг. %; Si, 99,99 ваг. %; S, 99,997 ваг. %; Se, 99,997 ваг. %) у шахтній печі. Максимальна температура синтезу становила 1270 К. При цій температурі ампули витримували протягом 3 год. Охолодження проводили зі швидкістю $10 \text{ K}\cdot\text{год}^{-1}$. При 670 К сплави відпалювали протягом 250 год і далі загартовували у холодну воду. Одержані сплави досліджували рентгенофазовим (дифрактометр ДРОН 4-13, CuK_α -випромінювання) та диференційно-термічним методами аналізу.

Кристалічну структуру сполуки $\text{Cu}_4\text{NiSi}_2\text{S}_7$ встановлювали методом порошку з використанням масиву експериментальних даних дифракційних відбиттів, одержаних на дифрактометрі ДРОН 4-13 в інтервалі кутів $15-100^\circ 2\theta$ із експозицією 20 с через кожні $0,05^\circ$. Обробку масиву даних та розшифровку структури проводили з використання пакету програм CSD [8].

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження
Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{Se-NiSe-SiSe}_2$ при 670 К та діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{SiSe}_3\text{-NiSe}$

Фазові рівноваги в системі $\text{Cu}_2\text{Se-NiSe-SiSe}_2$ при 670 К представлено ізотермічним перерізом на рис. 1. При цих умовах у системі існує три трифазних поля – 6, 7, 8, які розмежовані між собою двофазними полями – 9 та 10, а також спостерігається існування ще п'яти двофазових полів – 1, 2, 3, 4, 5. Однофазні поля примикають до компонентів системи та тернарних сполук на обмежуючих сторонах. Система триангулюється квазібінарними перерізами $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6\text{-NiSe}$ та $\text{Cu}_2\text{SiSe}_3\text{-NiSe}$ на три підсистеми 6, 7, 8. В системі не утворюється тетрарна фаза.

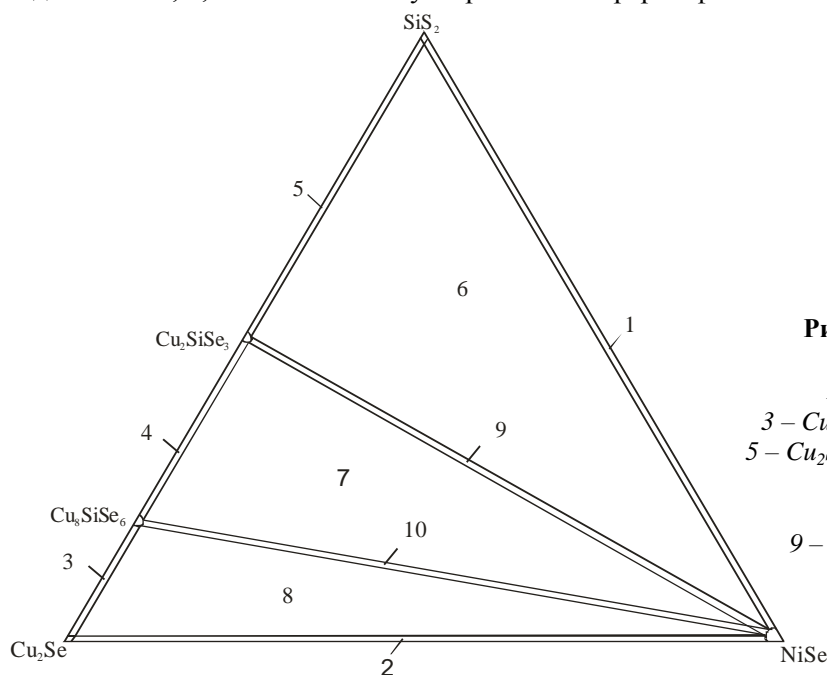


Рис. 1. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{Se-NiSe-SiSe}_2$ при 670 К:
 1 – $\text{NiSe} + \text{SiSe}_2$; 2 – $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{NiSe}$;
 3 – $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{Cu}_8\text{SiSe}_6$; 4 – $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6 + \text{Cu}_2\text{SiSe}_3$;
 5 – $\text{Cu}_2\text{SiSe}_3 + \text{SiSe}_2$; 6 – $\text{SiSe}_2 + \text{NiSe} + \text{Cu}_2\text{SiSe}_3$;
 7 – $\text{Cu}_2\text{SiSe}_3 + \text{NiSe} + \text{Cu}_8\text{SiSe}_6$;
 8 – $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6 + \text{NiSe} + \text{Cu}_2\text{Se}$;
 9 – $\text{Cu}_2\text{SiSe}_3 + \text{NiSe}$; 10 – $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6 + \text{NiSe}$

На рис. 2 представлено діаграму стану системи $\text{Cu}_2\text{SiSe}_3\text{-NiSe}$. Як видно з рисунка, ця діаграма є евтектичного типу з координатами евтектики – 78 мол. % NiSe та температурою 1075 К. Нон-варіантний евтектичний процес описується рівнянням $L \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SiSe}_3 + \beta\text{-NiSe}$. У цій системі не спостерігається утворення сполук, що не суперечить літературним даним [1].

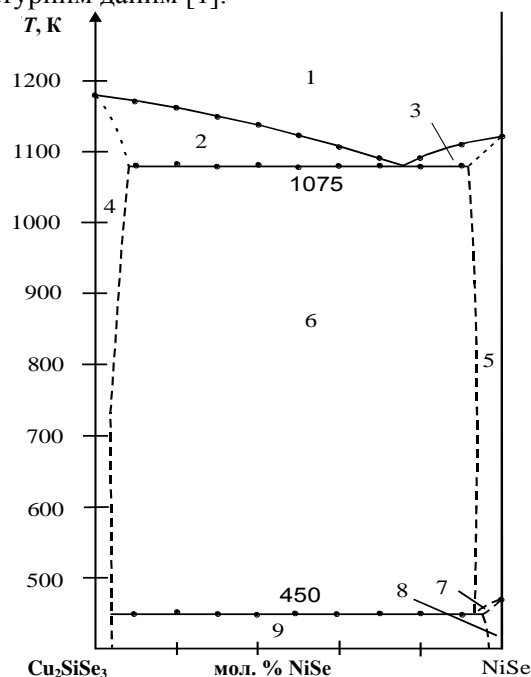


Рис. 2. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{SiSe}_3\text{-NiSe}$:
 1 – L; 2 – $L + \alpha\text{-Cu}_2\text{SiSe}_3$; 3 – $L + \beta\text{-NiSe}$; 4 – $\alpha\text{-Cu}_2\text{SiSe}_3$;
 5 – $\beta\text{-NiSe}$; 6 – $\alpha\text{-Cu}_2\text{SiSe}_3 + \beta\text{-NiSe}$;
 7 – $\beta\text{-NiSe} + \alpha\text{-NiSe}$; 8 – $\alpha\text{-NiSe}$; 9 – $\alpha\text{-Cu}_2\text{SiSe}_3 + \alpha\text{-NiSe}$

Нами також було підтверджено наявність поліморфного перетворення NiSe, яке спостерігається при температурі 450 К. Рівняння евтектоїдного процесу відображається так:



Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{S-NiS-SiS}_2$ при 670 К та діаграма стану $\text{Cu}_2\text{SiS}_3\text{-NiS}$

На рис. 3 представлено ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{S-NiS-SiS}_2$. Як видно з рисунка, в системі існує шість трифазних полів – 7, 8, 9, 10, 11, 12, які розмежовані між собою двофазовими полями – 13, 14, 15, 16, 17, 18. Також у системі спостерігається існування ще шести двофазових полів на обмежуючих сторонах (1–6). Однофазні поля примикають до компонентів систем та тернарних сполук. По отриманим дифрактограмах нами підтверджено існування тернарних сполук Cu_2SiS_3 , Cu_8SiS_6 і Cu_4SiS_4 . У системі встановлено існування тетрарної сполуки, склад якої відповідає формулі $\text{Cu}_4\text{NiSi}_2\text{S}_7$. Зразок, що відповідає складу $\text{Cu}_2\text{NiSiS}_4$, виявився двофазним, що не узгоджується з [1].

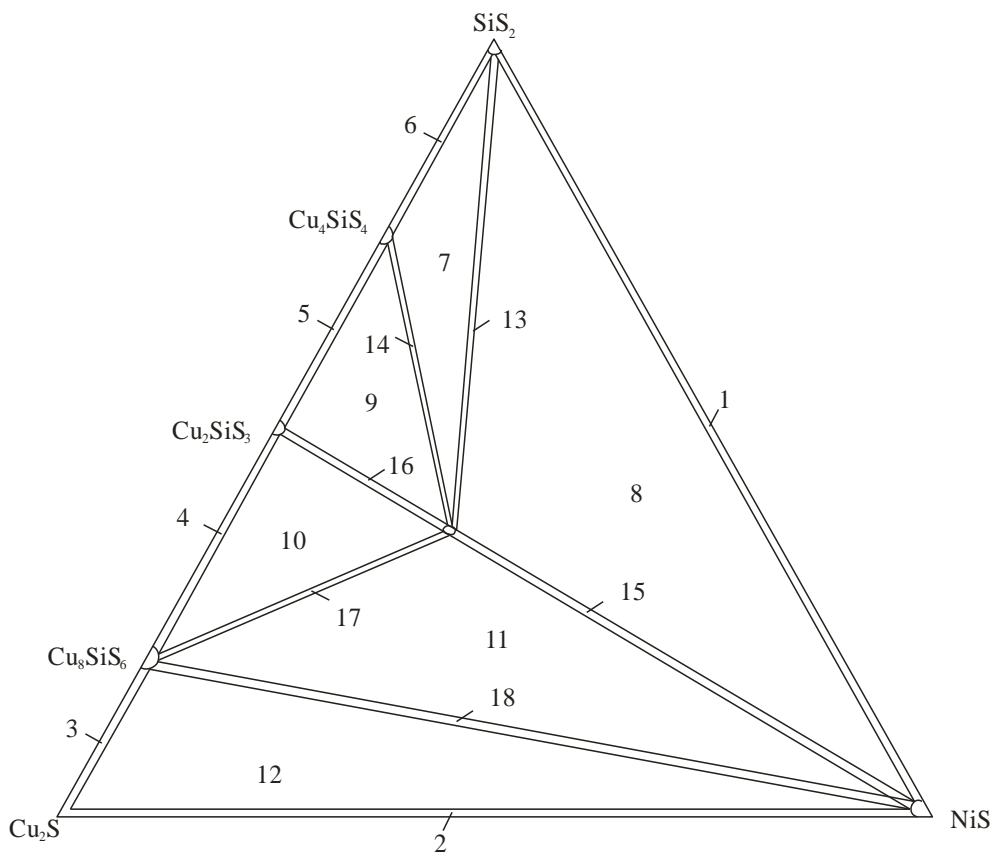


Рис. 3. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{S-NiS-SiS}_2$ при 670 К: 1 – NiS + SiS₂; 2 – Cu₂S + NiS; 3 – Cu₂S + Cu₈SiS₆; 4 – Cu₈SiS₆ + Cu₂SiS₃; 5 – Cu₂SiS₃ + Cu₄SiS₄; 6 – Cu₄SiS₄ + SiS₂; 7 – Cu₄SiS₄ + SiS₂ + Cu₄NiSi₂S₇; 8 – NiS + SiS₂ + Cu₄NiSi₂S₇; 9 – Cu₂SiS₃ + Cu₄SiS₄ + Cu₄NiSi₂S₇; 10 – Cu₈SiS₆ + Cu₂SiS₃ + Cu₄NiSi₂S₇; 11 – Cu₄NiSi₂S₇ + NiS + Cu₈SiS₆; 12 – Cu₂S + NiS + Cu₈SiS₆; 13 – SiS₂ + Cu₄NiSi₂S₇; 14 – Cu₄SiS₄ + Cu₄NiSi₂S₇; 15 – Cu₄NiSi₂S₇ + NiS; 16 – Cu₄NiSi₂S₇ + Cu₂SiS₃; 17 – Cu₄NiSi₂S₇ + Cu₈SiS₆; 18 – Cu₈SiS₆ + NiS

На рис. 4 представлено діаграму стану системи $\text{Cu}_2\text{SiS}_3\text{-NiS}$. Як видно, в системі $\text{Cu}_2\text{SiS}_3\text{-NiS}$ утворюється сполука складу $\text{Cu}_4\text{NiSi}_2\text{S}_7$, яка плавиться конгруентно при температурі 1227 К. Ця сполука утворює евтектики з вихідними компонентами – $\text{L} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SiS}_3 + \text{Cu}_4\text{NiSi}_2\text{S}_7$ і $\text{L} \leftrightarrow \text{Cu}_4\text{NiSi}_2\text{S}_7 + \beta\text{-NiS}$. Координати евтектичних точок 24 мол. % NiS при 1165 К та 78 мол. % NiS при 1148 К. На термограмах також зафіксовано поліморфне перетворення NiS, яке відбувається від температури 648 К за схемою $\beta\text{-NiS} \leftrightarrow \alpha\text{-NiS} + \text{Cu}_4\text{NiSi}_2\text{S}_7$.

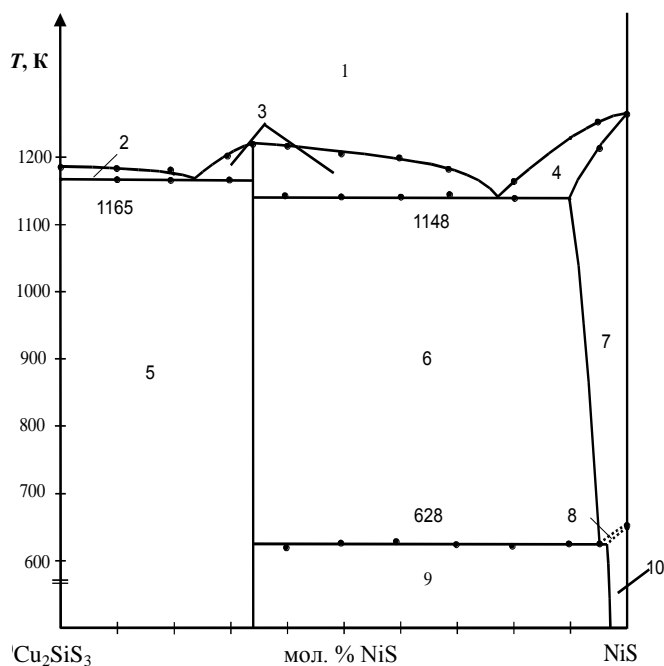


Рис. 4. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{SiS}_3\text{-NiS}$:
 1 – L; 2 – L + Cu_2SiS_3 ; 3 – L + $\text{Cu}_4\text{NiSi}_2\text{S}_7$;
 4 – L + $\beta\text{-NiS}$; 5 – Cu_2SiS_3 + $\text{Cu}_4\text{NiSi}_2\text{S}_7$;
 6 – $\text{Cu}_4\text{NiSi}_2\text{S}_7$ + $\beta\text{-NiS}$; 7 – $\beta\text{-NiS}$;
 8 – $\beta\text{-NiS}$ + $\alpha\text{-NiS}$; 9 – $\text{Cu}_4\text{NiSi}_2\text{S}_7$ + $\alpha\text{-NiS}$; 10 – $\alpha\text{-NiS}$

Кристалічна структура сполуки $\text{Cu}_4\text{NiSi}_2\text{S}_7$

Кристалічну структуру $\text{Cu}_4\text{NiSi}_2\text{S}_7$ розшифровано рентгенівським методом порошку за масивом інтенсивностей рефлексів, отриманих на дифрактометрі ДРОН 4–13. Усі атоми в структурі мають тетраедричне оточення.

Експериментальну і розраховану дифрактограми і відповідну різницеву між ними для сполуки $\text{Cu}_4\text{NiSi}_2\text{S}_7$ подано на рис. 5.

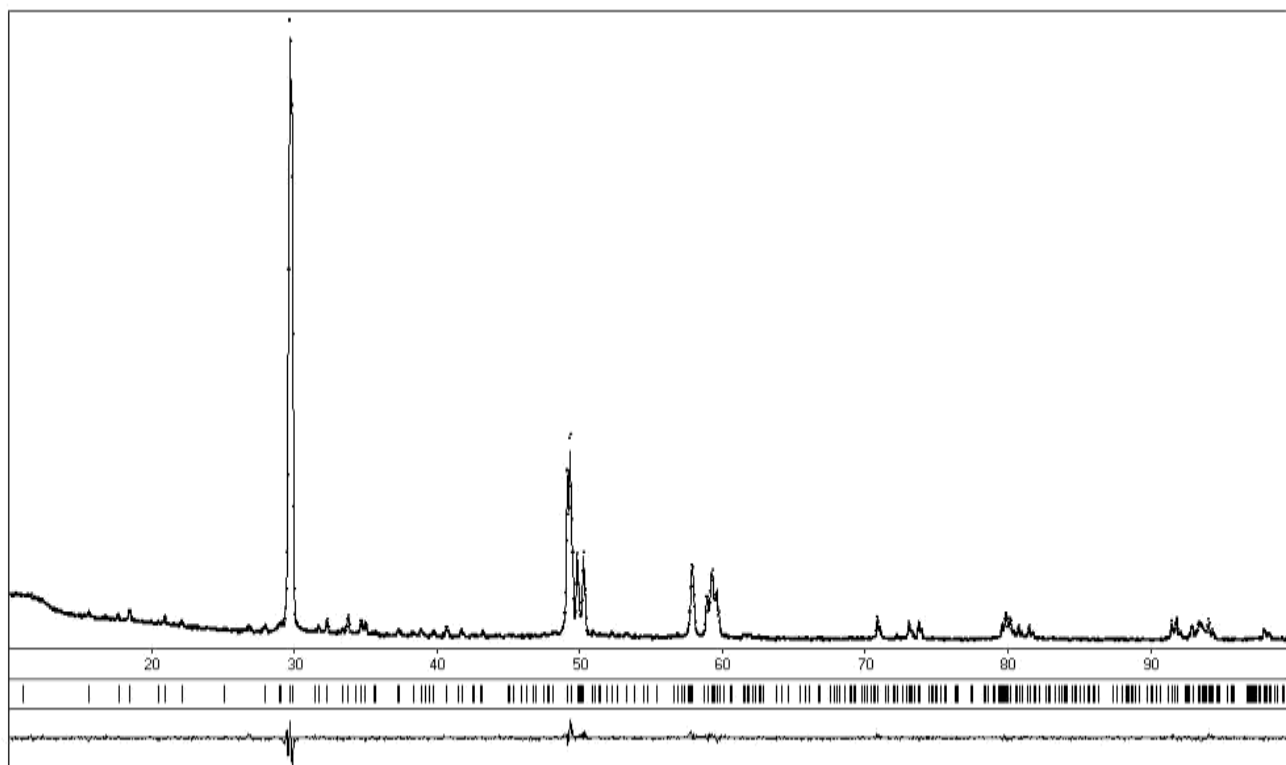


Рис. 5. Експериментальна, розрахована та теоретична дифрактограми сполуки $\text{Cu}_4\text{NiSi}_2\text{S}_7$
 Результати обчислення кристалічної структури сполуки $\text{Cu}_4\text{NiSi}_2\text{S}_7$ наведено в табл. 1.

Результати обрахунку кристалічної структури сполуки $\text{Cu}_4\text{NiSi}_2\text{S}_7$

Сполука	$\text{Cu}_4\text{NiSi}_2\text{S}_7$
Число формульних одиниць	1
Просторова група	C121
a (нм)	1,154363(2)
b (нм)	0,53186(2)
c (нм)	0,81638(2)
Об'єм комірки (нм ³)	0,49535(5)
Кількість атомів у комірни	14,00
Розрахована густина (г/см ³)	5,5650
Випромінювання	Cu 0,154178 нм
Дифрактометр	ДРОН 4-13
Метод обрахунку	Повнопрофільний
Кількість атомних позицій	2
Кількість вільних параметрів	4
2θ і $\sin\theta/\lambda$ (max)	99,70 0,496
R_I, R_F	0,0404 0,1077
Шкальний фактор	0,2614(1)

Висновки. Отже, за результатами вивчення характеру взаємодії в системах $\text{Cu}_2\text{S-NiS-SiS}_2$ та $\text{Cu}_2\text{Se-NiSe-SiSe}_2$ встановлено суттєву різницю між ними, яка полягає в утворенні тетраарної фази в сульфурвмісній системі $\text{Cu}_4\text{NiSi}_2\text{S}_7$. Рентгенівським методом порошку обраховано кристалічну структуру сполуки, яка кристалізується в просторовій групі C121.

Література

1. Schafer W., Nitsche R. Tetrahedral quaternary chalcogenides of the type $\text{Cu}_2 - \text{II} - \text{IV} - \text{S}_4(\text{Se}_4)$ // Mat. Res. Bull.– 1974.– Vol. 9, № 5.– P. 645–654.
2. Boivin J.-C., Thomas D., Tridot G. Contribution a l'etude des Systems: sulfure de silizium et sulfure de cuivre on d'argent // C. R. Acad. Sc. Ser. C.– 1967.– Т. 264, № 16.– P. 1286–1289.
3. Rivet J., Flahaut J., Laruelle P. Sur un groupe de composes ternaires a structure tetraedrique // C. r. Acad. Sci.– 1963.– Vol. 257, № 1.– P. 161–164.
4. Parthe E., Garin J. Zinkblende- und Wurzituberstrukturen bei ternaren Chalkogeniden der Zusammensetzung 1_246_3 // Monatsh. Chem.– 1971.– Bd. 102, H.5.– S. 1197–1208.
5. Rivet J. Contribution a l'etude de quelques combinaisons ternaires sulfurees, seleniees ou tellurees du cuivre avec les elements du groupe IV b // Ann. Chim.– 1965.– Т. 10, № 5–6.– P. 243–270.
6. Rivet J., Flahaut J., Laruelle P. Sur un groupe de composes ternaries a structure tetraedrique // C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.– 1963.– Vol. 257, № 1.– P. 161–164.
7. Hahn H., Klingen W., Ness P., Schulze H. Ternare Chalkogenide mit Silicium, Germanium und Zink // Naturwiss.– 1966.– H. 53, № 1.– S. 18.
8. Aksel'rud L. G., Grin' Yu. N., P. Zavalij Yu, Pecharsky V. K., Fundamensky V. S. CSD – Universal program packade for single crystal or powder structure data treatment. Collected Abstracts 12th European Crystallographic Meeting, Moscow, 20–29 August, 1989.– М.: Nauka, 1989.– Vol. 3.– P. 155.

Статтю подано до редколегії
20.10.2008 р.