

СОСТАВ И СТРОЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ СЕМЕЙСТВА ХАНТИТА

И.А. Каурова¹, Д.М. Горшков¹, Г.М. Кузьмичева¹, В.Б. Рыбаков²

¹МИРЭА – Российский технологический университет (Физико-технологический институт), Москва 119454, Россия

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва 119992, Россия

@Автор для переписки, e-mail: kaurchik@yandex.ru

Проведена систематизация литературных данных по составу и строению редкоземельных боратов семейства хантита общего состава $LnM_3(BO_3)_4$, где $Ln^{3+} = Y, La-Lu$, и $M^{3+} = Al, Fe, Cr, Ga, Sc$, а также ряда твердых растворов с $M^{3+} = Sc$. Показано отличие реальных составов кристаллов от составов исходной шихты, наиболее характерное для редкоземельных скандиевых боратов. Установлена значимая роль состава в проявлении симметрии соединений и доказана необходимость определения симметрии кристаллов только на монокристаллических объектах с детальным анализом дифракционных отражений. Выделены морфотропные ряды в зависимости от изменения ионных радиусов Ln и M . Обращено внимание на особенность структурного поведения ионов Cr^{3+} . Выявлено, что образование твердых растворов и внутренних твердых растворов наиболее вероятно для редкоземельных скандиевых боратов. Продемонстрирована реализация политипных модификаций для $LnM_3(BO_3)_4$, где $M^{3+} = Al, Cr$, полиморфов для ряда Ln с $M^{3+} = Fe$, существование которых не исключено для $M^{3+} = Sc$. Представлены кристаллохимические эффекты, наблюдаемые для хантитоподобных кристаллов (морфотропия, изоморфизм, полиморфизм, политипия; внутренние твердые растворы; фазовые переходы «порядок-беспорядок» разной природы) со спецификой для скандиевых боратов. Реализация полиморфизма и политипизма для соединений семейства хантита подтверждает кристаллохимическое положение, согласно которому высокотемпературные полиморфные модификации должны образовывать более симметричные соединения, а для политипных модификаций это не характерно.

Ключевые слова: семейство хантита, редкоземельные элементы, рентгеновская дифракция, пространственная группа, структура, симметрия, кристаллохимические понятия и явления.

COMPOSITION AND STRUCTURE OF THE HUNTITE-FAMILY COMPOUNDS

I.A. Kaurova¹, D.M. Gorshkov¹, G.M. Kuz'micheva¹, V.B. Rybakov²

¹MIREA – Russian Technological University (Physico-Technological Institute), Moscow 119454, Russia

²M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119992, Russia

@Corresponding author e-mail: kaurchik@yandex.ru

The literature data on the composition and structure of rare-earth borate compounds of the huntite family with the general composition $\text{LnM}_3(\text{BO}_3)_4$, where $\text{Ln}^{3+} = \text{Y}, \text{La} = \text{Lu}$ and $\text{M}^{3+} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ga}, \text{Sc}$ as well as a number of solid solutions with $\text{M}^{3+} = \text{Sc}$ are systematized. The difference between the real compositions of crystals and the compositions of the initial mixture, the most characteristic of rare-earth scandium borates, is shown. The significant role of the composition in the manifestation of the compounds symmetry is established. The necessity of determining the crystals symmetry only on single-crystals with detailed analysis of diffraction reflections is proved. Morphotropic series were selected depending on changes in the ionic radii of Ln and M. Attention is paid to the peculiarity of the structural behavior of Cr^{3+} ions. It was revealed that the formation of solid solutions and internal solid solutions is most likely for rare-earth scandium borates. The implementation of polytypic modifications for $\text{LnM}_3(\text{BO}_3)_4$, where $\text{M}^{3+} = \text{Al}, \text{Cr}$, and polymorphs for a number of Ln ions with $\text{M}^{3+} = \text{Fe}$, the existence of which is not excluded for $\text{M}^{3+} = \text{Sc}$, is demonstrated. Crystal-chemical effects observed for huntite-like crystals (morphotropy, isomorphism, polymorphism, polytypy; internal solid solutions; phase order-disorder phase transitions of different nature) with specific features of scandium borates are presented. The realization of polymorphism and polytypism for compounds of the huntite family confirms the crystal-chemical situation, according to which high-temperature polymorphic modifications should form more symmetrical compounds, but it is not typical of polytypic modifications.

Keywords: huntite family, rare earth elements, X-ray diffraction, space group, single crystal, crystal structure, symmetry, crystal chemical phenomena.

Введение

Сложные ортобораты редкоземельных металлов состава $\text{LnM}_3(\text{BO}_3)_4$, где $\text{Ln}^{3+} = \text{Y}, \text{La-Lu}$, $\text{M}^{3+} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ga}, \text{Sc}$ принадлежат семейству хантита (хантитоподобные соединения), родоначальником которого является минерал хантит $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ [1]. Они относятся к перспективным лазерным материалам нового поколения, сочетающим хорошие люминесцентные и ярко выраженные нелинейно-оптические свойства и характеризующимся отсутствием концентрационного тушения люминесценции, химической стойкостью, механической прочностью и уникальной теплопроводностью. В зависимости от состава (электронное строение редкоземельного иона Ln^{3+} и иона M^{3+} и связанные с ним кристаллохимические свойства ионов: размер и электроотрицательность), метода (условия получения) и внешних воздействий указанные соединения могут иметь моноклинную (пр. гр. $C2/c, Cc, C2$) либо тригональную (пр. гр. $R32, P321, P3_12$) симметрию, кристаллизоваться и в centrosymmetric структурах (пр. гр. $C2/c$), и в структурах с отсутствием центра симметрии.

Проблема определения симметрии редкоземельных боратов семейства хантита приобретает значимость в связи с тем, что переход структуры из одной пространственной группы в другую, сопровождающийся потерей или приобретением центра симметрии, обуславливает приобретение или потерю, соответственно, нелинейно-оптических и магнитоэлектрических свойств. Для объяснения проявляемых свойств необходимо знать состав и структуру кристаллов и границы устойчивости соединений семейства хантита, в том числе отличающихся симме-

трией, и объяснить наблюдаемые кристаллохимические эффекты, что и явилось целью данной работы.

Нами систематизированы литературные, включая собственные, данные, по симметрии поликристаллов и монокристаллов соединений семейства хантита [1–22]. Пространственные группы (пр. гр.) симметрии для соединений состава $\text{LnM}_3(\text{BO}_3)_4$, где $\text{M}^{3+} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ga}, \text{Sc}$, представлены на рис. 1.

В кристаллической структуре хантита $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ (пр. гр. $R32, a = 9.5027(6), c = 7.8212(6) \text{ \AA}, Z = 3$) (рис. 2) атом Ca ($r_{\text{Ca}}^{\text{VI}} = 1.00 \text{ \AA}$ по системе Шеннона [23]) находится в центре искаженной тригональной призмы с координационным числом (КЧ) Ca = 6 (рис. 2a). Верхнее основание призмы повернуто на угол $\varphi = 7^\circ$ по отношению к нижнему, при этом все межатомные расстояния Ca–O одинаковы (рис. 2б). Атом Mg ($r_{\text{Mg}}^{\text{VI}} = 0.72 \text{ \AA}$) расположен в центре искаженного октаэдра с КЧ Mg = 2+2+2 с тремя разными межатомными расстояниями Mg–O (рис. 2в). Кристаллохимически разные атомы C1 и C2 занимают центры, соответственно, равностороннего (рис. 2г) и равнобедренного (рис. 2д) треугольников.

Топологическое соответствие формул $\text{Ca}^{2+}\text{Mg}_3^{2+}(\text{CO}_3)_4^{4-}$ и $\text{Ln}^{3+}\text{M}_3^{3+}(\text{BO}_3)_4^{3-}$, одинаковое координационное окружение ионов C^{4+} и B^{3+} ионами кислорода, возможность компенсации электронной-тральности систем, присутствие на диагональных рядах В. Гольдшмидта – А. Ферсмана ионов Ca^{2+} и $\text{Ln}^{3+}, \text{Mg}^{2+}$ и Sc^{3+} , несмотря на принципиальное отличие кристаллохимических свойств (размеры, электроотрицательность, формальные заряды Mg^{2+} и $\text{M}^{3+} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga}$), приводит к изоструктурности $\text{Ca}^{2+}\text{Mg}_3^{2+}(\text{CO}_3)_4^{4-}$ и $\text{Ln}^{3+}\text{M}_3^{3+}(\text{BO}_3)_4^{3-}$, а если быть предельно точными, то к изотипности. Об этом свиде-

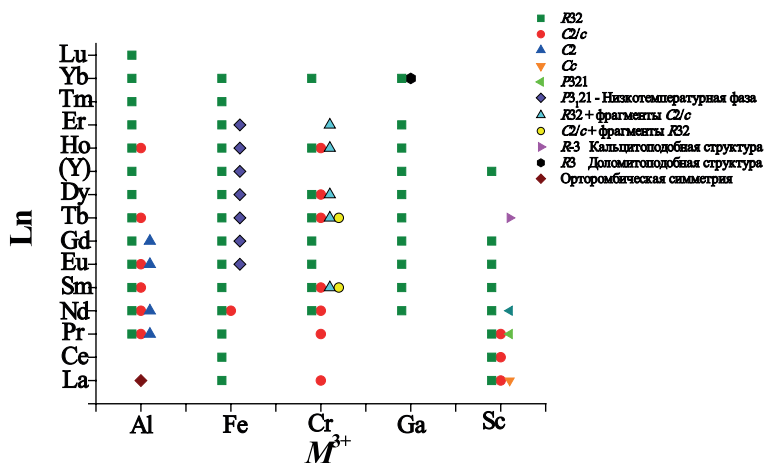


Рис. 1. Пространственные группы (пр. гр.) симметрии для соединений общего состава $\text{LnM}_3(\text{BO}_3)_4$, где $\text{M}^{3+} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ga}, \text{Sc}$ (по данным [1–22]).

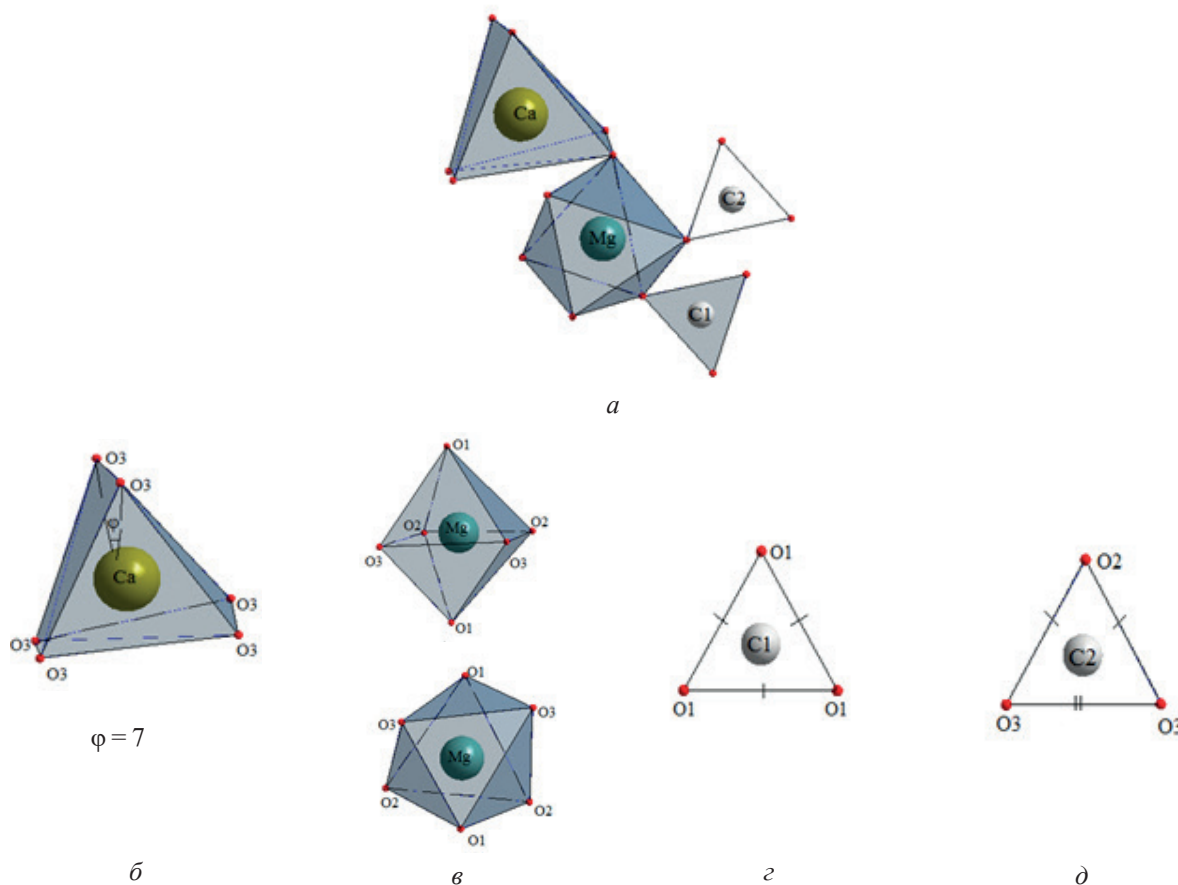


Рис. 2. Сочленение координационных полиэдров в структуре хангита (пр. гр. $R32$) (а) и координационные полиэдры: CaO_6 (б), MgO_6 в разных ракурсах (в), CrO_3 (г), Cr_2O_3 (д).

тельствует отсутствие подобия в структурах, характерное для изоструктурных соединений [24].

Необходимо отметить, что ион Cr^{3+} , окруженный шестью атомами кислорода, в силу его электронного строения (несвязывающая конфигурация симметрична по отношению к октаэдрическому полю лигандов – d_e^3), формирует в кристаллических структурах правильный октаэдр, в отличие от искаженных октаэдров MO_6 в структуре хангита (очередной

пример причины изотипности $\text{Ca}^{2+}\text{Mg}^{2+}_3(\text{CO}_3)^{4+}$ и $\text{Ln}^{3+}\text{Cr}^{3+}_3(\text{BO}_3)^{3+}_4$). Отсюда возможно изменение симметрии полиэдров Cr^{3+}O_6 в кристаллической структуре и, следовательно, изменение симметрии всего кристалла. Такое ожидаемое своеобразное структурное поведение ионов Cr^{3+} подтверждено рентгеноструктурным изучением номинально чистых монокристаллов $\text{La}^{3+}\text{Sc}^{3+}_3(\text{BO}_3)^{3+}_4$ и активированных ионами Cr^{3+} – $\text{La}^{3+}\text{Sc}^{3+}_3(\text{BO}_3)^{3+}_4:\text{Cr}$ для реализации лазерных

свойств соответственно с моноклинной (пр. гр. $C2/c$ или $C2$) и триклинной (пр. гр. $P1$ или $P\bar{1}$) симметрией [13]. В последнем случае довольно много рефлексов с $I < 3\sigma(I)$ не индицируется в моноклинной сингонии, и с учетом этих отражений параметры элементарной ячейки $La^{3+}Sc^{3+}_3(BO_3)_4 \cdot Cr$ оказались равными $a = 7.7356(4)$, $b = 9.8533(8)$, $c = 12.0606(8)$ Å, $\alpha = 89.981(6)^\circ$, $\beta = 105.437(5)^\circ$, $\gamma = 90.045(6)^\circ$, в отличие от параметров ячейки $a = 7.727(1)$, $b = 9.840(1)$, $c = 12.046(3)$ Å, $\beta = 105.42(2)^\circ$ для $La^{3+}Sc^{3+}_3(BO_3)_4$ [13]. Полученные данные свидетельствуют, во-первых, о значимой роли состава в проявлении симметрии соединений, а, во-вторых, о необходимости проведения структурного эксперимента на монокристаллических образцах с последующим тщательным анализом дифракционных отражений.

Известны соединения $CaCO_3$ (пр. гр. $R\bar{3}c$; $a = 4.976$, $c = 17.488$ Å) и $CaMg(CO_3)_2$ (пр. гр. $R\bar{3}$; $a = 4.809$, $c = 16.018$ Å) со структурами кальцита и доломита, соответственно. В $CaMg(CO_3)_2$ ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} занимают октаэдрические позиции с упорядоченным расположением вдоль оси 3-го порядка, что приводит к понижению симметрии $CaMg(CO_3)_2$ по сравнению с $CaCO_3$. Из сопоставления структур $CaCO_3$ и $CaMg(CO_3)_2$ следует, что структура доломита является сверхструктурой по отношению к структуре кальцита, согласно определению сверхструктуры: упорядоченные твердые растворы замещения, в которых мольное отношение компонентов выражается приблизительно целыми числами, и их образование сопровождается изменением симметрии и/или изменением размеров элементарной ячейки [24].

Исходя из преобразованных составов ($CaCO_3 \equiv Ca_4(CO_3)_4$, $CaMg(CO_3)_2 \equiv Ca_2Mg_2(CO_3)_4$) и предпочтительности нахождения ионов, расположенных в конце ряда редкоземельных металлов, и ионов M^{3+} в октаэдрической координации, не исключено, что соединения с составом шихты $Ln^{3+}M^{3+}_3(BO_3)_4$ могут иметь доломитоподобную и кальцитоподобную структуру с упорядоченным расположением ионов Ln^{3+} и M^{3+} как отдельно, так и совместно (статистически), по октаэдрическим позициям структуры с образованием сверхструктур.

Подобное можно ожидать, например, для $Ln = Tm$ ($r_{Tm}^{VI} = 0.88$ Å) или Yb ($r_{Yb}^{VI} = 0.87$ Å) в сочетании с $M = Cr$ ($r_{Cr}^{VI} = 0.615$ Å) или Ga ($r_{Ga}^{VI} = 0.620$ Å), для которых $\Delta r_{Ln-M} = \sim 0.25$ Å, с образованием производной структуры доломита ($\Delta r_{Ca-Mg} = 0.28$ Å). В случае $Ln = Tb$ ($r_{Tb}^{VI} = 0.92$ Å) и $M^{3+} = Sc$ ($r_{Sc}^{VI} = 0.745$ Å) с $\Delta r_{Tb-Sc} = \sim 0.175$ Å реализуется структура, производная от кальцита. Действительно, поликристаллический образец исходного состава $Yb^{3+}Ga^{3+}_3(BO_3)_4$ [21] и монокристалл с составом шихты $Tb^{3+}Sc^{3+}_3(BO_3)_4$, полученный методом Чохральского [17], кристаллизуются в сверхструктурах к структурам доломита с пр. гр. $R3$ ($a = 4.726(3)$,

$c = 15.43(2)$ Å) и кальцита с пр. гр. $R\bar{3}$ ($a = 4.773(5)$, $c = 15.48(1)$ Å), соответственно.

В структурах $Ln^{3+}M^{3+}_3(BO_3)_4$ с ионами Ln^{3+} начала ряда редкоземельных металлов предпочтительно тригонально-призматическое окружение их ионами кислорода, обеспечивающее кристаллизацию этих соединений в структуре хантита с $M^{3+} = Al$, Fe , Ga или в сверхструктуре к структуре хантита с понижением симметрии, что можно ожидать в случае $M^{3+} = Sc$ и $Ln = Pr$ ($\Delta r_{Pr-Sc} = 0.245$ Å), Nd ($\Delta r_{Nd-Sc} = 0.235$ Å), Sm ($\Delta r_{Sm-Sc} = 0.215$ Å), Eu ($\Delta r_{Eu-Sc} = 0.205$ Å). Поликристаллический образец исходного состава $La^{3+}Al^{3+}_3(BO_3)_4$ с $\Delta r_{La-Al} = 0.495$ Å имеет орторомбическую симметрию [5], которая отсутствует у хантитоподобных соединений.

По данным [14], известны три модификации $La^{3+}Sc^{3+}_3(BO_3)_4$ с пр. гр. $C2/c$, Cc и $R32$ с нахождением ионов La^{3+} и Sc^{3+} , соответственно, в тригонально-призматических и октаэдрических позициях структуры. Авторы работы [25] отрицают возможность существования кристаллов $La^{3+}Sc^{3+}_3(BO_3)_4$ ($\Delta r_{La-Sc} = 0.285$ Å) с пр. гр. $R32$, так как им не удалось получить их раствор-расплавной кристаллизацией в широком интервале температур. Авторы работ [26, 27] предполагают метастабильность или стабильность данной фазы в узком температурном интервале, так как они не смогли синтезировать ее твердофазной реакцией. В то же время, авторами [12, 28] показано, что кристаллы исходного состава $LaSc_3(BO_3)_4$, выращенные методом Чохральского, имеют строение хантита с пр. гр. $R32$, подтвержденное уточнением кристаллической структуры.

Рост кристаллов $CeSc_3(BO_3)_4$ ($\Delta r_{Ce-Sc} = 0.265$ Å) из высокотемпературного раствора с использованием $LiBO_2/LiF$ приводит к кристаллизации их в пр. гр. $R32$ [15], тогда как кристаллы, полученные методом Чохральского, охарактеризованы в рамках пр. гр. $C2/c$ [16, 17].

Совсем необычная структурная ситуация выявилась при рентгеноструктурном изучении образцов исходного состава $Pr_{1.1}Sc_{2.9}(BO_3)_4$ с уточненным составом $PrSc_3(BO_3)_4$ при получении их методом Чохральского. Законы погасания для подавляющего числа дифракционных отражений свидетельствуют о пр. гр. $C2/c$ или Cc , однако обнаружено небольшое количество дополнительных отражений, характерных для пр. гр. $C2/m$, $C2$ или Cm [17, 29]. В связи с тем, что для этих кристаллов наблюдалась несинхронная генерация второй гармоники, то, вероятнее всего, кристаллы нецентросимметричны. При анализе дифракционных отражений кристалла того же исходного состава $Pr_{1.1}Sc_{2.9}(BO_3)_4$, выращенного тем же методом Чохральского, по законам погасания основных дифракционных отражений найдена пр. гр. $R32$, однако 60% дополнительных отражений с

$I \geq 3\sigma(I)$ характерны для пр. гр. $P321$. Реальный состав кристалла оказался $[(Pr_{0.419}Sc_{0.081}(4))(1)Pr_{0.5}(2)Sc_3(BO_3)_4((Pr_{0.919}Sc_{0.081})Sc_3(BO_3)_4)]$ [16], который также не совпадает с составом шихты, с распределением

ионов скандия по двум тригонально-призматическим позициям совместно с ионами празеодима в одной из них и двум октаэдрическим позициям в структуре с пр. гр. $P321$ (рис. 3).

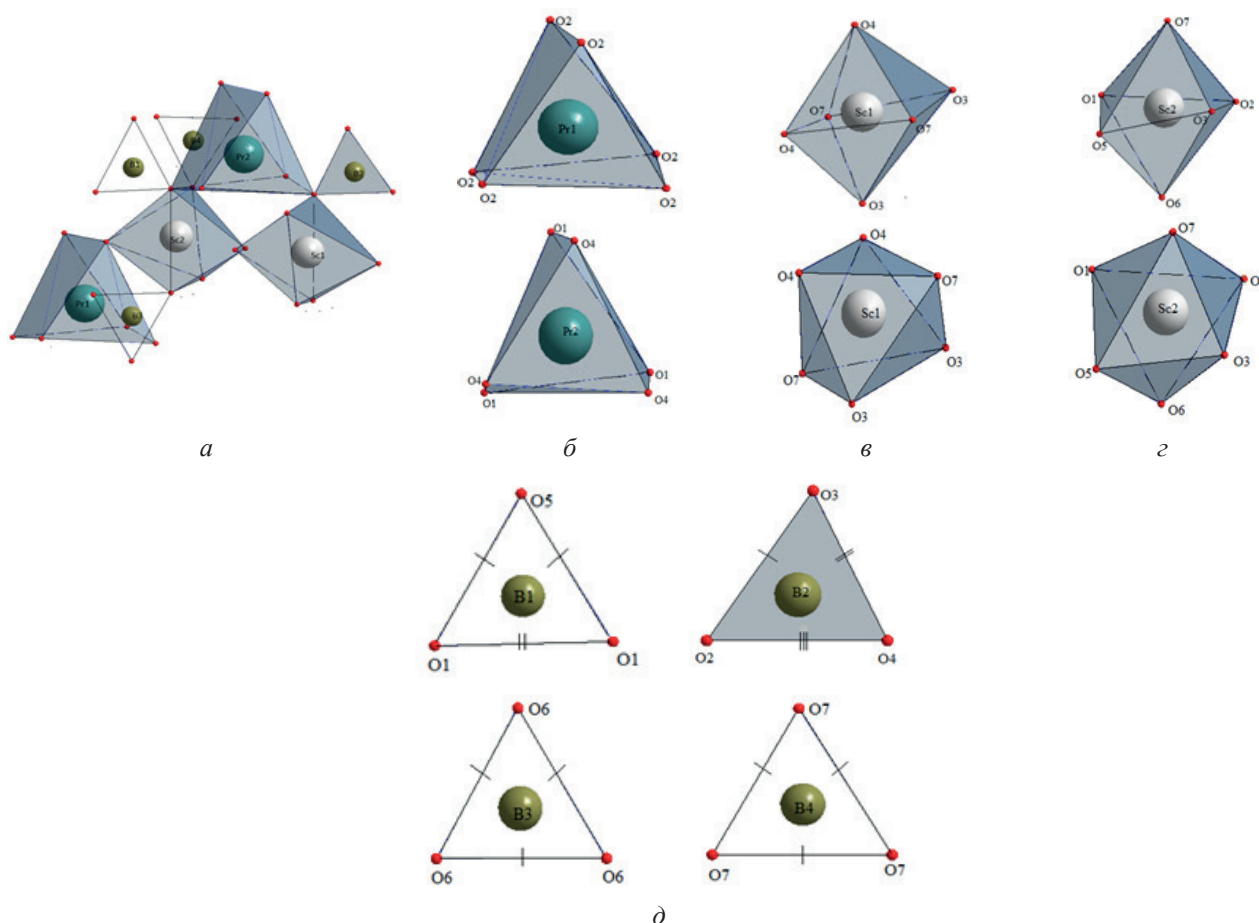


Рис. 3. Сочленение координационных полиэдров (а) и координационные полиэдры Pr (б), Sc1 (в), Sc2 (г) и В (д) в структуре кристалла шихтового состава $Pr_{1.1}Sc_{2.9}(BO_3)_4$.

Изучение рентгеноструктурным методом в сочетании с детальным анализом дифракционных отражений позволило выявить для кристалла, выращенного методом Чохральского из шихты состава $NdSc(BO_3)_4$ (уточненный реальный состав оказался таким же – $NdSc(BO_3)_4$, что не исключает конгруэнтного плавления), образование сверхструктуры с пр. гр. $P321$ по отношению к структуре хантита с пр. гр. $R32$ и сохранением размера элементарной ячейки. Причем структура $NdSc(BO_3)_4$ оказалась изотипна, а не изоструктурна структуре $NdSc(BO_3)_4$ [16].

Авторы работ [18, 30] уточнили кристаллическую структуру кристаллов исходных составов $LnSc_3(BO_3)_4$ с $Ln = Pr$, [18, 30], Nd [18, 30], Sm [18], Eu [18], Gd [11] ($\Delta r_{Gd-Sc} = 0.195 \text{ \AA}$) в рамках пр. гр. $R32$, причем анализ дифракционных отражений не проводился и не уточнялись заселенности кристаллографических позиций с целью определения их реального состава.

Выращенные методом Чохральского монокристаллические твердые растворы в системе $NdSc_3(BO_3)_4$

(пр. гр. $P321$) – $GdSc_3(BO_3)_4$ – $ScBO_3(ScSc_3(BO_3)_4)$; пр. гр. $R\bar{3}c$ с составами шихты $Nd_{0.91}Gd_{0.39}Sc_{2.70}(BO_3)_4$ и $Nd_{1.04}Gd_{0.26}Sc_{2.70}(BO_3)_4$, а также в системе $CeSc_3(BO_3)_4$ (пр. гр. $C2/c$) – $GdSc_3(BO_3)_4$ – $ScSc_3(BO_3)_4$ (пр. гр. $R\bar{3}c$) с исходными составами $Ce_{0.8}Gd_{0.2}Sc_3(BO_3)_4$ и $Ce_{0.9}Gd_{0.35}Sc_{2.75}(BO_3)_4$ кристаллизуются в пр. гр. $P321$, согласно рентгеноструктурному методу с анализом дифракционных отражений. Это не исключает пр. гр. $P321$ для кристаллов стехиометрического состава $GdSc_3(BO_3)_4$, если они могут быть получены методом Чохральского. Необходимо отметить, что составы образцов, реализуемые, например, твердофазным спеканием исходных компонентов либо гидротермальным способом, могут быть не достигнуты при выращивании кристаллов расплавленными методами.

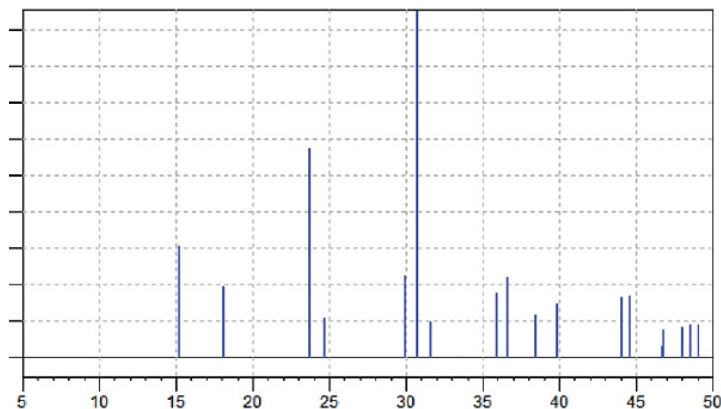
Отсюда следует, что метод и условия получения кристаллов (состав исходной шихты, состав, симметрия и ориентация заправки, скорость вращения и перемещения тигля и пр. в случае метода Чохральского [24]) оказывают существенное

влияние на симметрию соединений (тем более, на переход пр. гр. $R32 \rightarrow$ пр. гр. $P321$), а реальный состав кристаллов в подавляющем большинстве случаев не совпадает с составом расплава, за исключением объектов с конгруэнтным плавлением.

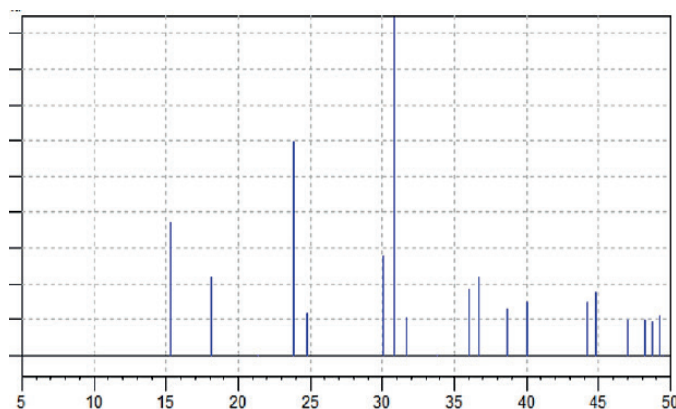
Трудность выявления пр. гр. $P321$ сравнением экспериментальных дифракционных картин с при-

веденными в базах данных, а также уточнением кристаллических структур поликристаллических образцов или измельченных в порошок монокристаллов полнопрофильным методом, что обычно используется на практике, связана с практически полной аналогией теоретических дифрактограмм структур с пр. гр. $R32$ и $P321$ (рис. 4).

I, отн. ед.



a



2 θ , град. (CuK α)

b

Рис. 4. Теоретические дифрактограммы для структуры хантита (пр. гр. $R32$) (а) и для сверхструктуры к структуре хантита с пр. гр. $P321$ (б).

Это является еще одним подтверждением необходимости проведения структурного изучения хантитоподобных соединений только в виде монокристаллов с анализом дифракционных отражений, в том числе и слабых по интенсивности.

Таким образом, для соединений семейства хантита характерно проявление кристаллохимических эффектов (кристаллохимические категории и близкие к ним явления):

- морфотропия – смена кристаллического строения в закономерном ряду соединений (см. рис. 1): морфотропные ряды $\text{Ln}^{3+}\text{Al}^{3+}_3(\text{BO}_3)^{3+}_4$, $\text{Ln}^{3+}\text{Ga}^{3+}_3(\text{BO}_3)^{3+}_4$, $\text{Ln}^{3+}\text{Sc}^{3+}_3(\text{BO}_3)^{3+}_4$ и $\text{La}^{3+}\text{M}^{3+}_3(\text{BO}_3)^{3+}_4$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Sc}$), $\text{Tb}^{3+}\text{M}^{3+}_3(\text{BO}_3)^{3+}_4$, ($\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ga}, \text{Sc}$), $\text{Yb}^{3+}\text{M}^{3+}_3(\text{BO}_3)^{3+}_4$ ($\text{M}^{3+} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ga}$) (при-

чина – размерный фактор, т. е. изменение ионного радиуса соответственно Ln и M [24, 31]);

- изоморфизм – образование твердых растворов (примесные ионы замещают основные) и внутренних твердых растворов (собственные ионы перераспределяются по разным кристаллографическим позициям структуры, т. е. образуются антиструктурные дефекты, если пользоваться терминологией химии твердого тела) [24], что предпочтительно для редкоземельных скандиевых боратов;

- полиморфизм – переход из пр. гр. $P3_121$ в пр. гр. $R32$ (из низкосимметричной в высокосимметричную модификацию при повышении температуры), наблюдаемый для $\text{LnFe}_3(\text{BO}_3)_4$, где Ln = Eu–Er, Y (см. рис. 1). Возможен полиморфный фазовый переход

«порядок–беспорядок» для редкоземельных скандоборатов из пр. гр. $P321$ (упорядоченная структура) в пр. гр. $R32$ (разупорядоченная структура) при повышении температуры;

- политипизм – более низкосимметричные и сложные по структуре соединения формируются при повышенных температурах, что практически не происходит при полиморфных переходах, а отвечает общим принципам политипии [32]. Так, для соединений $\text{LnAl}_3(\text{BO}_3)_4$ модификация с пр. гр. $R32$ образуется при $\sim 880\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$, далее до $\sim 1040\text{--}1050\text{ }^\circ\text{C}$ кристаллизуется фаза с симметрией $C2/c$ и при еще более высоких температурах получена модификация с симметрией $C2$ ($a = 7.227(3)$, $b = 9.315(3)$, $c = 16.184(8)$ Å, $\beta = 90.37^\circ$ для $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$; пр. гр. $C2$ является подгруппой пр. гр. $C2/m$ [4]). Предполагают [10], что присутствие в одном образце $\text{GdSc}_3(\text{BO}_3)_4$ фрагментов с разной симметрией $R32$ и $C2/c$ в разном соотношении, зависящей от условий получения (по данным ИК-спектроскопии) (рис. 1), обусловлено проявлением политипии.

Редкоземельные скандиевые бораты, в отличие от других редкоземельных боратов семейства хантита, демонстрируют иные кристаллохимические эффекты. Например, для $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ известны три модификации: низкотемпературная (пр. гр. Cc , является подгруппой пр. гр. $C2/c$ и отсутствует у других редкоземельных ортоборатов), среднетемпературная (пр. гр. $R32$; как уже отмечено выше, она отрицается многими исследователями) и высокотемпературная (пр. гр. $C2/c$) (рис. 1) [14]. Порядок реализации симметрии кристаллов при повышении температуры явно другой, нежели для редкоземельных алюминиевых боратов: более симметричная структура кристаллизуются при высоких температурах. Не исключено, что для редкоземельных скандиевых боратов

наиболее характерны полиморфы, хотя политипы не исключены. Так, для них выявлены отличительные черты политипных ОД-структур (*order-disorder* – порядок–беспорядок) [33]: присутствие на дифракционных картинах диффузных областей наряду с точечными, наличие дифракционных отражений с высокой симметрией, одинаковые параметры элементарной ячейки a и b и кратный минимальному параметр ячейки c (для классических политипов), а для семейства хантита параметр ячейки b одинаков, параметры a и c можно представить как линейную комбинацию векторов (для нетипичных политипов) [16].

С другой стороны, фазовый переход «порядок–беспорядок» из пр. гр. $P321$ в пр. гр. $R32$ для редкоземельных скандоборатов может быть вызван и кинетическими (ростовыми) условиями: составом исходной шихты, скоростями кристаллизации, охлаждения и отжига, продолжительностью ростового процесса, видом и концентрацией ионов-активаторов и т. д. [24, 34]. Этому способствует возможность образования внутренних твердых растворов, что свойственно редкоземельным скандиевым боратам. Ростова диссимметризация, как правило, затрагивает локальные части кристалла, т. е. наблюдается разное соотношение элементарных ячеек, отличающихся симметрий (своеобразный объемный дефект).

Реализация всех вышеперечисленных кристаллохимических эффектов со спецификой структуры (сверхструктура, симметрия) может быть выявлена прежде всего дифракционными методами с анализом дифракционных отражений, выбором оптимального программного обеспечения и разработкой стратегии уточнения состава каждой кристаллографической позиции для определения реального состава кристалла, что не всегда представляется тривиальным.

Список литературы:

1. Mills A.D. Crystallographic data for new rare earth borate compounds $\text{RX}_3(\text{BO}_3)_4$ // *Inorg. Chem.* 1962. V. 1. № 4. P. 960–961.
2. Sardar D.K., Castano F., French J.A., Gruber J.B., Reynolds T.A., Alekel T., Kezcler D.A., Clark B.L. Spectroscopic and laser properties of Nd^{3+} in $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ host // *J. Appl. Phys.* 2001. V. 90. № 10. P. 4997–5001.
3. Belokoneva E.L. The structures of new germanates, gallates, borates, and silicates with laser, piezoelectric, ferroelectric, and ion-conducting properties // *Russ. Chem. Rev.* 1994. V. 63. P. 533–549.
4. Leonyuk N.I., Leonyuk L.I. Growth and characterization of $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ crystals // *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 1995. V. 31. № 3-4. P. 179–278.
5. Wang Y.H., Li X.X. Synthesis and photoluminescence properties of $\text{LnAl}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$) under UV and VUV excitation // *J.*

References:

1. Mills A.D. Crystallographic data for new rare earth borate compounds $\text{RX}_3(\text{BO}_3)_4$. *Inorg. Chem.* 1962; 1(4): 960-961.
2. Sardar D.K., Castano F., French J.A., Gruber J.B., Reynolds T.A., Alekel T., Kezcler D.A., Clark B.L. Spectroscopic and laser properties of Nd^{3+} in $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ host. *J. Appl. Phys.* 2001; 90(10): 4997-5001.
3. Belokoneva E.L. The structures of new germanates, gallates, borates, and silicates with laser, piezoelectric, ferroelectric, and ion-conducting properties. *Russ. Chem. Rev.* 1994; 63: 533-549.
4. Leonyuk N.I., Leonyuk L.I. Growth and characterization of $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ crystals. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 1995; 31(3-4): 179-278.
5. Wang Y.H., Li X.X. Synthesis and photoluminescence properties of $\text{LnAl}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$) under UV and VUV excitation. *J. Electrochem. Soc.* 2006; 153(3): G238–G241.

Electrochem. Soc. 2006. V. 153. № 3. P. G238–G241.

6. Plachinda P.A., Belokoneva E.L. High temperature synthesis and crystal structure of new representatives of the huntite family // *Cryst. Res. Technol.* 2008. V. 43. № 2. P. 157–165.

7. Jarchow O., Lutz F., Klaska K.H. Polymorphie and Fehlordnung von $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ // *Z. Krist.* 1979. B. 149. S. 162.

8. Ballman A.A. New series of synthetic borates isostructural with carbonate mineral huntite // *Amer. Mineralogist.* 1962. V. 47. № 11-12. P. 1380–1383.

9. Borovikova E.Y., Dobretsova E.A., Boldyrev K.N., Kurazhkovskaya V.S., Maltsev V.V., Leonyuk N.I. Vibrational spectra and factor group analysis of rare-earth chromium borates $\text{RCr}_3(\text{BO}_3)_4$, with R = La–Ho // *Vibr. Spectrosc.* 2013. V. 68. P. 82–90.

10. Kurazhkovskaya V.S., Dobretsova E.A., Borovikova E.Y., Mal'tsev V.V., Leonyuk N.I. Infrared spectroscopy and the structure of rare-earth chromium borates $\text{RCr}_3(\text{BO}_3)_4$ (R = La–Er) // *J. Struct. Chem.* 2011. V. 52. № 4. P. 699–707.

11. Wang G., Gallagher H.G., Han T.P.J., Henderson B. The growth and optical assessment of Cr^{3+} -doped $\text{RX}(\text{BO}_3)_4$ crystals with R = Y, Gd, X = Al, Sc // *J. Cryst. Growth.* 1996. V. 163. № 3. P. 272–278.

12. Parthe E., Hu S.Z. $\beta\text{-LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$: correction of the crystal structure // *Mater. Res. Innovations.* 2003. V. 7. № 6. P. 353–354.

13. Горюнов А.В., Кузьмичева Г.М., Мухин Б.В., Жариков Е.В., Агеев А.Ю., Кутовой С.А., Кузьмин О.В. Рентгенографическое исследование кристаллов $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$, активированных ионами хрома и неодима // *Журн. неорганической химии.* 1996. Т. 41. № 10. С. 1605–1610.

14. Wang G., He M., Chen W., Lin Z., Lu S., Wu Q. Structure of low temperature phase $\gamma\text{-LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ crystal // *Mater. Res. Innovat.* 1999. V. 2. № 6. P. 341–344.

15. Peterson G.A., Keszler D.A., Reynolds T.A. Stoichiometric, trigonal huntite borate $\text{CeSc}_3(\text{BO}_3)_4$ // *Int. J. Inorg. Mater.* 2000. V. 2. № 1. P. 101–106.

16. Kuz'micheva G.M., Kaurova I.A., Rybakov V.B., Podbel'sky V.V., Chuykin N.K., Structural instability in single-crystal rare-earth scandium borates $\text{RESc}_3(\text{BO}_3)_4$ // *Cryst. Growth Des.* 2018. V. 18. № 3. P. 1571–1580.

17. Кузьмичева Г.М., Рыбаков В.Б., Кутовой С.А., Кузьмин О.В., Панютин В.Л. Морфотропный ряд соединений $\text{LnSc}_3(\text{BO}_3)_4$ // *Кристаллография.* 2000. Т. 45. № 6. С. 990–995.

18. Reynolds T.A. Synthetic, structural, and spectroscopic investigations of acentric laser hosts and ionic optical converters: PhD thesis. Oregon State University, 1992.

19. Рыбаков В.Б., Кузьмичева Г.М., Жариков Е.В., Агеев А.Ю., Кутовой С.А., Кузьмин О.В. Кри-

6. Plachinda P.A., Belokoneva E.L. High temperature synthesis and crystal structure of new representatives of the huntite family. *Cryst. Res. Technol.* 2008; 43(2): 157-165.

7. Jarchow O., Lutz F., Klaska K.H. Polymorphie und Fehlordnung von $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$. *Z. Krist.* 1979;149: 162.

8. Ballman A.A. New series of synthetic borates isostructural with carbonate mineral huntite. *Amer. Mineralogist.* 1962; 47(11-12): 1380-1383.

9. Borovikova E.Y., Dobretsova E.A., Boldyrev K.N., Kurazhkovskaya V.S., Maltsev V.V., Leonyuk N.I. Vibrational spectra and factor group analysis of rare-earth chromium borates $\text{RCr}_3(\text{BO}_3)_4$, with R = La–Ho. *Vibr. Spectrosc.* 2013; 68: 82-90.

10. Kurazhkovskaya V.S., Dobretsova E.A., Borovikova E.Y., Mal'tsev V.V., Leonyuk N.I. Infrared spectroscopy and the structure of rare-earth chromium borates $\text{RCr}_3(\text{BO}_3)_4$ (R = La–Er). *J. Struct. Chem.* 2011; 52(4): 699-707.

11. Wang G., Gallagher H.G., Han T.P.J., Henderson B. The growth and optical assessment of Cr^{3+} -doped $\text{RX}(\text{BO}_3)_4$ crystals with R= Y, Gd, X= Al, Sc. *J. Cryst. Growth.* 1996; 163(3): 272-278.

12. Parthe E., Hu S.Z. $\beta\text{-LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$: correction of the crystal structure. *Mater. Res. Innovat.* 2003; 7(6): 353-354.

13. Goryhnov A.V., Kuz'micheva G.M., Mukhin B.V., Zharikov E.V., Ageev A.Y., Kutovoy S.A., Kuz'min O.V. An X-ray diffraction study of $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ crystals activated with chromium and neodymium ions. *Russ. J. Inorg. Chem.* 1996; 41(10): 1531-1536.

14. Wang G., He M., Chen W., Lin Z., Lu S., Wu Q. Structure of low temperature phase $\gamma\text{-LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ crystal. *Mater. Res. Innovat.* 1999; 2(6): 341-344.

15. Peterson G.A., Keszler D.A., Reynolds T.A. Stoichiometric, trigonal huntite borate $\text{CeSc}_3(\text{BO}_3)_4$. *Int. J. Inorg. Mater.* 2000; 2(1): 101–106.

16. Kuz'micheva G.M., Kaurova I.A., Rybakov V.B., Podbel'sky V.V., Chuykin N.K., Structural instability in single-crystal rare-earth scandium borates $\text{RESc}_3(\text{BO}_3)_4$. *Cryst. Growth Des.* 2018; 18(3): 1571-1580.

17. Kuz'micheva G.M., Rybakov V.B., Kutovoi S.A., Kuz'min O.V., Panyutin V.L. Morphotropic series of $\text{LnSc}_3(\text{BO}_3)_4$ compounds. *Crystallogr. Rep.* 2000; 45(6): 910-915.

18. Reynolds T.A. Synthetic, structural, and spectroscopic investigations of acentric laser hosts and ionic optical converters: PhD thesis. Oregon State University, 1992.

19. Rybakov V.B., Kuzmicheva G.M., Zharikov E.V., Ageev A.Y., Kutovoi S.A., Kuz'min O.V. Crystal structure of $\text{NdSc}_3(\text{BO}_3)_4$. *Russ. J. Inorg. Chem.* 1997; 41(10): 1594-1601.

сталлическая структура $\text{NdSc}_3(\text{BO}_3)_4$ // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 10. С. 1594–1601.

20. Klimin S.A., Fausti D., Meetsma A., Bezmaternykh L.N., van Loosdrecht P.H.M., Palstra T.T.M. Evidence for differentiation in the iron-helicoidal chain in $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // *Acta Cryst. B*. 2005. V. 61. № 5. P. 481–485.

21. Beregi E., Watterich A., Madarász J., Tóth M., Polgár K. X-ray diffraction and FTIR spectroscopy of heat treated $\text{R}_2\text{O}_3:3\text{Ga}_2\text{O}_3:4\text{B}_2\text{O}_3$ systems // *J. Cryst. Growth*. 2002. V. 237. P. 874–878.

22. Hinatsu Y., Doi Y., Ito K., Wakeshima M., Alemi A. Magnetic and calorimetric studies on rare-earth iron borates $\text{LnFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (Ln = Y, La–Nd, Sm–Ho) // *J. Solid State Chem*. 2003. V. 172. № 2. P. 438–445.

23. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Cryst.* 1976. V. A32. № 6. P. 751–767.

24. Кузьмичева Г.М. Некоторые аспекты прикладной кристаллохимии: монография. М.: МИРЭА, 2016. 286 с.

25. Федорова М.В., Кононова Н.Г., Кох А.Е., Шевченко В.С. Выращивание кристаллов MBO_3 (M – La, Y, Sc) и $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ из раствор-расплавов системы $\text{LiBO}_2\text{–LiF}$ // Неорган. материалы. 2013. Т. 49. С. 505–509.

26. Li Y., Aka G., Kahn Harari A., Vivien D. Phase transition, growth, and optical properties of $\text{Nd}_x\text{La}_{1-x}\text{Sc}_3(\text{BO}_3)_4$ crystals // *J. Mater. Res*. 2001. V. 16. № 1. P. 38–44.

27. Ye N., Stone-Sundberg J.L., Hruschka M.A., Aka G., Kong W., Keszler D.A. Nonlinear optical crystal $\text{Y}_x\text{La}_y\text{Sc}_z(\text{BO}_3)_4$ ($x + y + z = 4$) // *Chem. Mater*. 2005. V. 17. P. 2687–2692.

28. He M., Wang G., Lin Z., Chen W., Lu S., Wu Q. Structure of medium temperature phase $\beta\text{-LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ crystal // *Mat. Res. Innovat*. 1999. V. 2. P. 345–348.

29. Durmanov S.T., Kuzmin O.V., Kuz'micheva G.M., Kutovoi S.A., Martynov A.A., Nesynov E.K., Panyutin V.L., Rudnitsky Yu.P., Smirnov G.V., Hait V.L., Chizhikov V.I. Binary rare-earth scandium borates for diode-pumped lasers // *Opt. Mater*. 2001. V. 18. P. 243–284.

30. Magunov I.R., Voevudskaya S.V., Zhirnova A.P., Zhikhareva E.A., Efrushina N.P. Synthesis and properties of scandium and rare-earth (Ce group) double borates // *Inorg. Mater*. 1985. V. 21. P. 1337–1341.

31. Урусов В.С., Еремин Н.Н. Кристаллохимия: краткий курс. Москва: МГУ, 2010. 254 с.

32. Верма А., Кришна П. Полиморфизм и политипизм в кристаллах. М.: Мир, 1969. 274 с.

33. Dornberger-Schiff K. Grundzüge einer Theorie von OD-Strukturen aus Schichten // *Abh. Deutsch. Akad. Wiss. Berlin*. 1964. B. 3. S. 1–107.

20. Klimin S.A., Fausti D., Meetsma A., Bezmaternykh L.N., van Loosdrecht P.H.M., Palstra T.T.M. Evidence for differentiation in the iron-helicoidal chain in $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$. *Acta Cryst. B*. 2005; 61(5): 481-485.

21. Beregi E., Watterich A., Madarász J., Tóth M., Polgár K. X-ray diffraction and FTIR spectroscopy of heat treated $\text{R}_2\text{O}_3:3\text{Ga}_2\text{O}_3:4\text{B}_2\text{O}_3$ systems. *J. Cryst. Growth*. 2002; 237: 874-878.

22. Hinatsu Y., Doi Y., Ito K., Wakeshima M., Alemi A. Magnetic and calorimetric studies on rare-earth iron borates $\text{LnFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (Ln = Y, La–Nd, Sm–Ho). *J. Solid State Chem*. 2003; 172(2): 438-445.

23. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.* 1976; A32(6): 751-767.

24. Kuz'micheva G.M. Some aspects of the applied crystal chemistry. Moscow: MIREA Publ., 2016. 286 p. (in Russ.)

25. Fedorova M.V., Kononova N.G., Kokh A.E., Shevchenko V.S. Growth of MBO_3 (M = La, Y, Sc) and $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ crystals from $\text{LiBO}_2\text{–LiF}$ fluxes. *Inorg. Mater*. 2013; 49(5): 482-486.

26. Li Y., Aka G., Kahn Harari A., Vivien D. Phase transition, growth, and optical properties of $\text{Nd}_x\text{La}_{1-x}\text{Sc}_3(\text{BO}_3)_4$ crystals. *J. Mater. Res*. 2001; 16(1): 38-44.

27. Ye N., Stone-Sundberg J.L., Hruschka M.A., Aka G., Kong W., Keszler D.A. Nonlinear optical crystal $\text{Y}_x\text{La}_y\text{Sc}_z(\text{BO}_3)_4$ ($x + y + z = 4$). *Chem. Mater*. 2005; 17: 2687-2692.

28. He M., Wang G., Lin Z., Chen W., Lu S., Wu Q. Structure of medium temperature phase $\beta\text{-LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ crystal. *Mat. Res. Innovat*. 1999; 2: 345-348.

29. Durmanov S.T., Kuzmin O.V., Kuz'micheva G.M., Kutovoi S.A., Martynov A.A., Nesynov E.K., Panyutin V.L., Rudnitsky Yu.P., Smirnov G.V., Hait V.L., Chizhikov V.I. Binary rare-earth scandium borates for diode-pumped lasers. *Opt. Mater*. 2001; 18: 243-284.

30. Magunov I.R., Voevudskaya S.V., Zhirnova A.P., Zhikhareva E.A., Efrushina N.P. Synthesis and properties of scandium and rare-earth (Ce group) double borates. *Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. Neorg. Mater*. 1985; 21(9): 1532-1534 (in Russ.) [*Inorg. Mater*. 1985; 21: 1337-1341].

31. Urusov V.S., Eremin N.N. Crystal chemistry: a short course. Moscow: Moscow State University Publ., 2010. 254 p. (in Russ.)

32. Verma A., Krishn P. Polymorphism and polytypism in crystals. Moscow: Mir Publ., 1969. 274 p. (in Russ.)

33. Dornberger-Schiff K. Grundzüge einer Theorie von OD-Strukturen aus Schichten. *Abh. Deutsch. Akad. Wiss. Berlin*. 1964. B. 3. S. 1-107.

34. Shtukenberg A.G., Punin Yu.O., Frank-

34. Штукенберг А.Г., Пунин Ю.О., Франк-Каменецкая О.В. Кинетическое упорядочение и ростовая диссимметризация в кристаллических твердых растворах // *Успехи химии*. 2006. Т. 75. Вып. 2. С. 1212–1236.

Kamenetskaya O.V. The kinetic ordering and growth dissymmetrisation in crystalline solid solutions. *Russ. Chem. Rev.* 2006; 75: 1083-1106.

Об авторах:

Каурова Ирина Александровна, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник кафедры физики и химии материалов имени Б.А. Догадкина, Физико-технологический институт, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0340-1638>.

Горшков Даниил Максимович, аспирант (заочное обучение), инженер кафедры физики и химии материалов имени Б.А. Догадкина, Физико-технологический институт, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78).

Кузьмичева Галина Михайловна, доктор химических наук, профессор кафедры физики и химии материалов имени Б.А. Догадкина, Физико-технологический институт, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4458-8013>, ResearcherID A-7602-2014.

Рыбаков Виктор Борисович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры общей химии, Химический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова (119992, Россия, Москва, Воробьевы горы).

About the authors:

Irina A. Kaurova, Ph.D. (Chemistry), Leading Researcher of the B.A. Dogadkin Chair of Physics and Chemistry of Materials, Physico-Technological Institute, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow 119454, Russia). ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0340-1638>.

Daniil M. Gorshkov, Correspondence Postgraduate Student, Engineer of the B.A. Dogadkin Chair of Physics and Chemistry of Materials, Physico-Technological Institute, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow 119454, Russia).

Galina M. Kuz'micheva, D.Sc. (Chemistry), Professor of the B.A. Dogadkin Chair of Physics and Chemistry of Materials, Physico-Technological Institute, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow 119454, Russia). ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4458-8013>, ResearcherID A-7602-2014.

Viktor B. Rybakov, Ph.D. (Chemistry), Senior Researcher of the Chair of General Chemistry, Chemical Faculty, M.V. Lomonosov Moscow State University (Vorobyovy Gory, Moscow 119992, Russia).

Для цитирования: Каурова И.А., Горшков Д.М., Кузьмичева Г.М., Рыбаков В.Б. Состав и строение соединений семейства хантита // *Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies*. 2018. Т. 13. № 6. С. 42–51. DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-6-42-51

For citation: Kaurova I.A., Gorshkov D.M., Kuzmicheva G.M., Rybakov V.B. Composition and structure of the huntite-family compounds. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2018; 13(6): 42-51. (in Russ.). DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-6-42-51