

УДК 546, 548

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО АНАЛОГА
МАТТЕУЧИТА $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ И $\alpha\text{-NaHSO}_4$ © 2024 г. Шаблинский А. П.¹, Дмитриева Н. В.¹, Бубнова Р. С.¹,
Филатов С. К.², Кржижановская М. Г.², Уголков В. Л.¹¹Институт химии силикатов им. А. В. Гребенщикова РАН
Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2
e-mail: shablinskii.andrey@mail.ru²Санкт-Петербургский государственный университет
Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9

Поступила в редакцию 28.02.2024

После доработки 15.04.2024

Принята к публикации 16.04.2024

Изучено термическое поведение водного сульфата $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и продукта его дегидратации $\alpha\text{-NaHSO}_4$. Исследования проводились методами терморентгенографии и комплексного термического анализа. По данным трех экспериментов установлены температура, характер и последовательность фазовых превращений: $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}^{(30 \div 50^\circ\text{C})} \rightarrow \alpha\text{-NaHSO}_4^{(140 \div 180^\circ\text{C})} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$. С повышением температуры в структуре $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ происходят шарнирные деформации на уровне цепочки из полиэдров $\text{NaO}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$. Анизотропия термического расширения составляет $\alpha_{\text{max}}/\alpha_{\text{min}} = 1.9$ для $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\alpha_{\text{max}}/\alpha_{\text{min}} = 1.3$ для $\alpha\text{-NaHSO}_4$.

Ключевые слова: сульфаты, термическое расширение, фазовые превращения, терморентгенография.

DOI: 10.31857/S0132665124020081, **EDN:** QYNGTZ

ВВЕДЕНИЕ

Подход от минералов к материалам успешно развивается в настоящее время, так как позволяет избежать затратного метода проб и ошибок при поиске и исследовании соединений [1–4]. Одним из наиболее известных геохимических объектов в мире является вулкан Толбачик, на fumarольных полях которого в настоящее время установлено около 150 новых природных соединений (минералов) [5], среди которых преобладают сульфаты. Одним из недавних примеров полученного таким способом соединения является $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$ [6]. Аналогичным образом, изучая фазовые превращения синтетических аналогов минералов, можно моделировать происходящие в природе процессы.

Соединение $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в моноклинной сингонии в пространственной группе Cc , параметры элементарной ячейки $a = 7.799$ (5), $b = 7.790$ (4), $c = 8.230$ (4) Å, $\beta = 119.95$ (3)°, $V = 433.24$ (1) Å³ [7–8], и является синтетическим аналогом минерала маттеучита [9]. Структура состоит из искаженных октаэдров $\text{NaO}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$, объединенных через вершины в цепочки, вытянутые

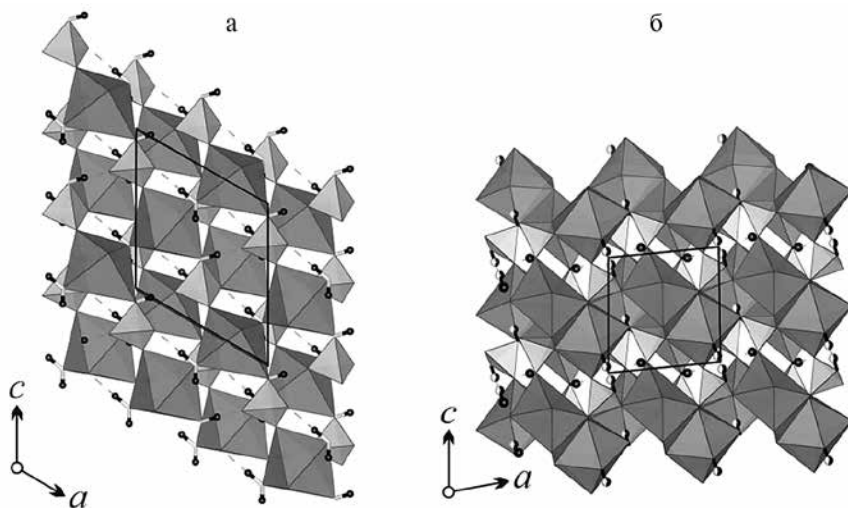


Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (a) и NaHSO_4 (б).

в направлении $[101]$ (рис. 1a). Цепочки связаны тетраэдрами SO_4 и водородными связями в трехмерный смешанный каркас.

Соединение $\alpha\text{-NaHSO}_4$, согласно [10], кристаллизуется в триклинной сингонии ($\bar{P}1$), параметры элементарной ячейки $a = 6.708(2)$, $b = 6.995(1)$, $c = 7.114(1)$ Å, $\alpha = 75.53(1)^\circ$, $\beta = 84.09(2)^\circ$, $\gamma = 87.57(2)^\circ$, $V = 321.4(1)$ Å³. Структура состоит из тетраэдров $[\text{SO}_3\text{OH}]$ -и полиэдров натрия NaO_8 и NaO_7 , связанных между собой по граням и вершинам (рис. 1б). Объединенные полиэдры NaO_8 и NaO_7 образуют слои в плоскости ab . Вдоль направления $[011]$ проходят цепочки из тетраэдров $[\text{SO}_3\text{OH}]^-$, где H(1) и H(3) имеют заселенность позиций 0.5.

Эксперимент. Синтез. Образец $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ был получен из водного раствора серной кислоты H_2SO_4 (98%) (7 мл) и сульфата натрия Na_2SO_4 (2 г). В результате синтеза получили крупный монокристалл $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ размером $4 \times 2 \times 0.5$ см³.

Терморентгенография. Выполнены два терморентгенографических эксперимента. Исследования проводились на дифрактометре Rigaku Ultima IV ($\text{CuK}\alpha_{1+2}$, 40 kV, 40 mA, геометрия на отражение, позиционно чувствительный счетчик

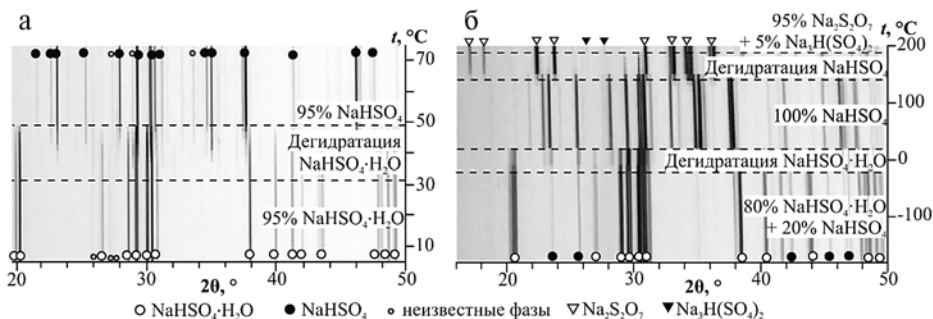


Рис. 2. Дифракционные картины $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, полученные при разных условиях: а — $t = 4 \div 74^\circ\text{C}$, на воздухе; б — $t = -180 \div 200^\circ\text{C}$, в вакууме. Штриховыми линиями обозначены температуры фазовых превращений.

D-Тех Ultra) с высокотемпературными камерами «R-300» и «SHT-1500». Диапазон углов дифракции 2θ составлял $10\div 70^\circ$. Образец готовили на медной подложке осаждением из гептановой суспензии. Эксперименты проводились при разных условиях: на воздухе, $t = 4\div 74^\circ\text{C}$, средняя скорость нагревания $\sim 0.1^\circ\text{C}/\text{мин}$, шаг $\sim 2^\circ\text{C}$, время выдержки при одной температуре ~ 20 мин (рис. 2а); в вакууме, $t = -180\div 200^\circ\text{C}$, средняя скорость нагревания $\sim 0.3^\circ\text{C}/\text{мин}$, шаг $\sim 10^\circ\text{C}$, время выдержки при одной температуре ~ 17 мин. (рис. 2б).

Коэффициенты термического расширения определяли с использованием программного комплекса Theta To Tensor [11].

Термический анализ. Исследование проводилось на приборе Netzsch STA 449-F3-Jupiter в керамическом тигле на воздухе, со скоростью нагревания $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в интервале температур $30\div 300^\circ\text{C}$. Образец нанесли на платиновую подложку в виде микрокристаллов размером до 2 мм. Температуру фазовых превращений определяли по пикам кривой ДСК (рис. 3).

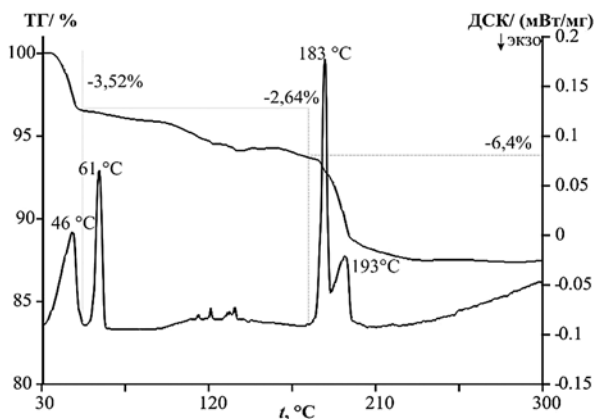


Рис. 3. Кривые ДСК и ТГ для $\text{NaHSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Результаты. Данные терморентгенографии. При комнатной температуре на дифрактограмме $\text{NaHSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ наблюдаются слабые пики неизвестной фазы, что свидетельствует о том, что произошла незначительная дегидратация образца (не более 5%). При нагревании (рис. 2а) $\text{NaHSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ дегидратирует через двухфазную область в интервале $31\div 49^\circ\text{C}$ с образованием $\alpha\text{-NaHSO}_4$. При охлаждении того же образца в вакууме до -180°C снова образовался $\text{NaHSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. Образец частично дегидратировался, что, вероятно, связано с тем, что дегидратация происходила только с поверхности образца. Затем образец нагревался от -180 до 200°C и рентгенографировался. В вакууме потеря воды и разложение происходят при меньших температурах. Дегидратация $\text{NaHSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ происходит в интервале $-20\div 20^\circ\text{C}$, а разложение NaHSO_4 — в интервале $140\div 180^\circ\text{C}$. Продуктами разложения $\alpha\text{-NaHSO}_4$ являются $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ [12] с небольшой примесью $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ [13], который является аналогом минерала ивсита [14, 15].

Данные термического анализа. На кривой ТГ наблюдается трехступенчатая потеря массы: при $33\div 54^\circ\text{C}$ масса уменьшается на 3.5 мас.%, при $54\div 168^\circ\text{C}$ на 2.6 мас.%, при $168\div 300^\circ\text{C}$ на 6.4 мас.%. Потери массы, в сумме составляющие

12.6 мас.%, связаны с дегидратацией, следовательно, происходит полная дегидратация. На кривой ДСК отмечается четыре интенсивных эндотермических эффекта. При 46°C происходит частичная дегидратация $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с образованием смеси фаз: $0.7 \cdot \text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} : 0.3 \cdot \text{NaHSO}_4$, а при температуре 61°C происходит поверхностное плавление оставшегося $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При 174°C эта фаза снова начинает дегидратироваться, и на фоне этого процесса при 183°C происходит подплавление NaHSO_4 . При температуре 193°C образец полностью дегидратируется и содержание фазы NaHSO_4 достигает ~100%.

Термическое расширение. Термическое расширение $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\alpha\text{-NaHSO}_4$ не является резко анизотропным. Температурные зависимости параметров аппроксимировали полиномами первой степени в интервалах температур $-180 \div -10^\circ\text{C}$ и $4 \div 30^\circ\text{C}$ для $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $20 \div 130^\circ\text{C}$ и $49 \div 74^\circ\text{C}$ для $\alpha\text{-NaHSO}_4$ (табл. 1, рис. 4). Характер расширения у обоих соединений с повышением температуры не изменяется (табл. 2).

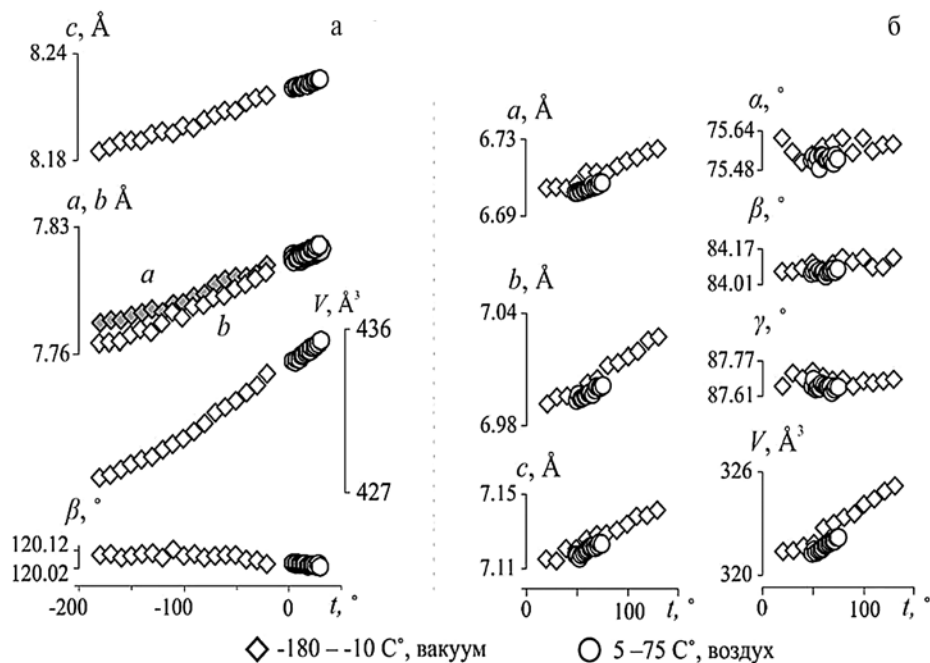


Рис. 4. Зависимость параметров и объема элементарной ячейки $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (а) и $\alpha\text{-NaHSO}_4$ (б) от температуры.

Термическое расширение $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ максимально вдоль оси b . Причиной такого расширения является то, что вдоль направления малой диагонали ac простираются цепочки октаэдров $\text{NaO}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$, связанные через апикальные вершины. В октаэдре $\text{NaO}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ центральный атом Na имеет четыре экваториальные связи с атомами кислорода и две остаточные апикальные связи с молекулами воды. Такую цепочку из полиэдров нельзя считать достаточно прочной, так как полиэдры соединены только остаточной (слабой) химической связью [16–17] (рис. 5). Соответственно с повышением температуры гофрированность цепочек

Таблица 1. Уравнения аппроксимации температурной зависимости параметров элементарной ячейки

	$\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($t = 5 \div 31^\circ\text{C}$)	$\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($t = -180 \div -20^\circ\text{C}$)	NaHSO_4 ($t = 49 \div 75^\circ\text{C}$)	NaHSO_4 ($t = 20 \div 130^\circ\text{C}$)
$a(t)$, Å	$7.810 + 0.206 \cdot 10^{-3}t$	$7.812 + 0.198 \cdot 10^{-3}t$	$6.691 + 0.211 \cdot 10^{-3}t$	$6.699 + 0.202 \cdot 10^{-3}t$
$b(t)$, Å	$7.809 + 0.341 \cdot 10^{-3}t$	$7.808 + 0.248 \cdot 10^{-3}t$	$6.979 + 0.295 \cdot 10^{-3}t$	$6.983 + 0.343 \cdot 10^{-3}t$
$c(t)$, Å	$8.219 + 0.203 \cdot 10^{-3}t$	$8.219 + 0.187 \cdot 10^{-3}t$	$7.103 + 0.278 \cdot 10^{-3}t$	$7.110 + 0.251 \cdot 10^{-3}t$
$\alpha(t)$, °	—	—	$75.519 + 0.090 \cdot 10^{-3}t$	$75.557 - 0.220 \cdot 10^{-3}t$
$\beta(t)$, °	$120.053 - 0.470 \cdot 10^{-3}t$	$120.077 - 0.138 \cdot 10^{-3}t$	$84.055 + 0.270 \cdot 10^{-3}t$	$84.071 - 0.410 \cdot 10^{-3}t$
$\gamma(t)$, °	—	—	$87.696 - 0.670 \cdot 10^{-3}t$	$87.697 - 0.150 \cdot 10^{-3}t$
$V(t)$, Å ³	$433.926 + 43 \cdot 10^{-3}t$	$433.80 + 35.0 \cdot 10^{-3}t$	$319.430 + 36.0 \cdot 10^{-3}t$	$320.280 + 37 \cdot 10^{-3}t$

Таблица 2. Коэффициенты термического расширения вдоль главных осей тензора α ($\times 10^{-6} \text{C}^{-1}$) и ориентировка осей тензора относительно координатных осей (μ , °)

	$\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$					$\alpha\text{-NaHSO}_4$			
t , °C	$-180 \div -20$	$5 \div 31$	$20 \div 30$	$49 \div 75$	t , °C	$-180 \div -20$	$5 \div 31$	$20 \div 30$	$49 \div 75$
α_{11}	27(2)	33(1)	28(2)	28(1)	α_a	25(1)	26(2)	30(3)	31(6)
α_{22}	32(1)	44(2)	50(1)	46(3)	α_b	32(1)	44(2)	49(1)	42(4)
α_{33}	23(2)	23(1)	37(3)	39(2)	α_c	23(7)	25(1)	35(1)	39(3)
μ_{a1}	37	54	24	26	α_α	—	—	3(1)	1(2)
μ_{b2}	—	—	18	18	α_β	$-1.15(5)$	$-3.95(1)$	5(1)	3(5)
μ_{c3}	7	24	29	31	α_γ	—	—	$-2(1)$	$-8(5)$

снижается и они распрямляются. На первый взгляд, это должно приводить к максимальному расширению вдоль малой диагонали параллелограмма *ac*, но в октаэдре $\text{NaO}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$ наибольшие длины связей $\text{Na}-\text{O}^4$ (2.46 Å) и $\text{Na}-\text{O}^2$ (2.48 Å) расположены практически вдоль оси *b*. С уменьшением гофрированности цепочки из октаэдров данные связи становятся практически параллельными оси *b*.

В структуре $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ возможно проявление сегнетоэлектрических свойств при комнатной температуре. Известно, что одним из важнейших факторов, определяющих сегнетоэлектрические и антисегнетоэлектрические свойства, является наличие водородной связи [18]. Тетраэдр SO_4 образует четыре несимметричные водородные связи с молекулой воды и свободным атомом водорода. Атом свободного водорода близко расположен к тетраэдру SO_4 , а атомы водорода, принадлежащие молекуле воды, находятся на удалении. Атомы S внутри тетраэдров смещаются дальше от атомов свободного водорода, что приводит к образованию нескомпенсированных диполей, ориентированных предпочтительно вдоль малой диагонали параллелограмма *ac* (рис. 6, 7). Таким образом, атомы водорода косвенно влияют на образование спонтанной поляризации в $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [18].

Поскольку водородная связь — непрочная, то с увеличением температуры ее воздействие на тетраэдр SO_4 ослабевает. Таким образом, учитывая ориентировку фигуры тензора термического расширения, предпочтительную ориентировку диполей в кристаллической структуре $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, можно предположить, что

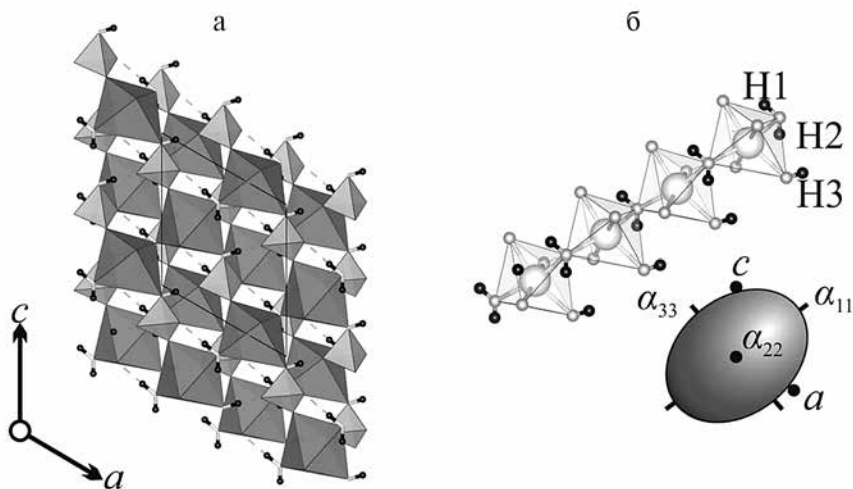


Рис. 5. а) — структура $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в плоскости ac ; б) — цепочки из октаэдров $\text{NaO}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$, сопоставленные с фигурой тензора термического расширения.

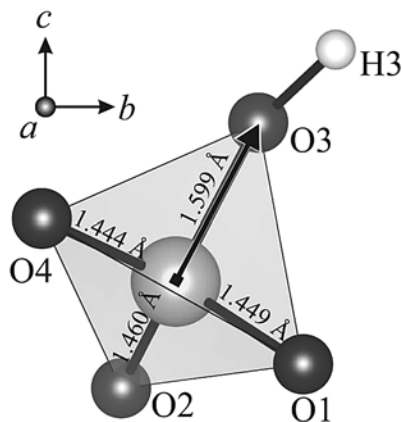


Рис. 6. Диполь SO_3OH в $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

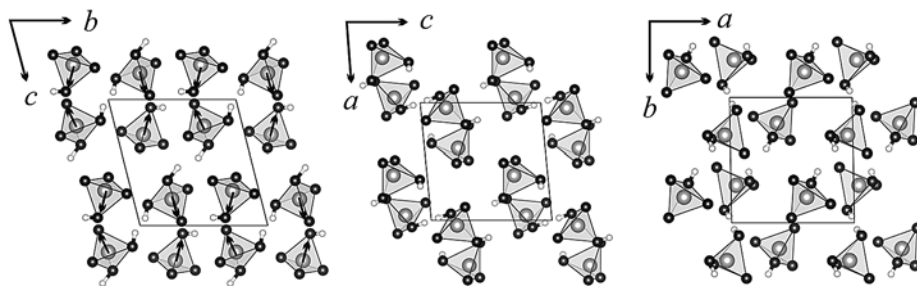


Рис. 7. Проекция направления диполей в трех плоскостях в $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

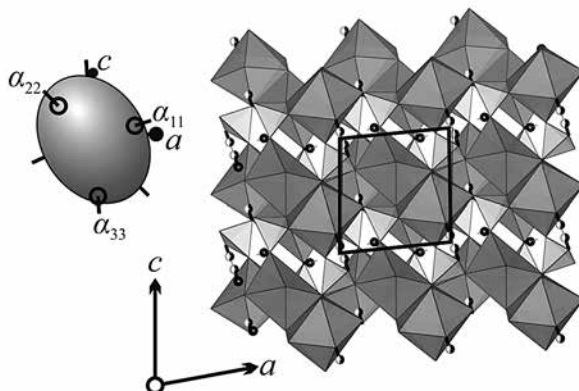


Рис. 8. Максимальное расширение структуры α - NaHSO_4 вдоль осей α_{22} и α_{33} .

с понижением температуры можно ожидать увеличения проявления сегнетоэлектрических свойств для данного соединения.

Соединение α - NaHSO_4 кристаллизуется в триклинной сингонии. Структура максимально расширяется вдоль оси тензора α_{22} , ось α_{33} близка по ориентировке к оси c , а ось минимального расширения α_{11} близка к оси b (рис. 8).

Максимальное расширение происходит вдоль оси тензора α_{22} , что, вероятно, связано со статистическим беспорядком атомов водорода, образующих ОН-группы. Поскольку тетраэдры SO_4 и октаэдры NaO_6 обычно образуют более длинные связи с ОН-группами, статистическое чередование таких связей приблизительно вдоль направления α_{22} , и увеличение разброса длин данных связей с температурой приводит к максимальному термическому расширению в данном направлении.

В соединении α - NaHSO_4 образование диполей из протонированных тетраэдров SO_3OH происходит по тому же принципу, что и в структуре $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Но диполи компенсируют воздействие друг друга из-за того, что атомы водорода частично разупорядочены и соединение кристаллизуется в centrosymmetric пространственной группе $P1$, в результате чего соединение должно проявлять антисегнетоэлектрические свойства.

Интересно отметить сходство кристаллических структур α - NaHSO_4 и фаз, которые образовались при его разложении. Если рассмотреть кристаллическую структуру α - NaHSO_4 (рис. 9а) как состоящую из октаэдрических-тетраэдрических каркасов, то в качестве основы в ней можно выделить структурные единицы — микроблоки, состоящие из октаэдра NaO_6 окруженного связанными с ним по вершинам тетраэдрами SO_4 (рис. 9б). Такие структурные единицы (микроблоки) были впервые выделены в [19] для описания октаэдрических-тетраэдрических каркасов. Кристаллическая структура $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (рис. 9в) также полностью состоит из данных структурных единиц, из них же в значительной мере сложена кристаллическая структура ивсита $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ (рис. 9г). Микроблоки, из которых состоит кристаллическая структура α - NaHSO_4 , можно рассматривать как производные от микроблоков, выделенных в [19] (рис. 9д).

Некоторые кристаллические структуры, состоящие из $M(\text{TO}_4)_6$ микроблоков, и их полиморфные превращения были рассмотрены нами в [20, 21], в результате чего был установлен родительский микроблок — октаэдр MO_6 , связанный по вершинам с шестью разупорядоченными тетраэдрами TO_4 .

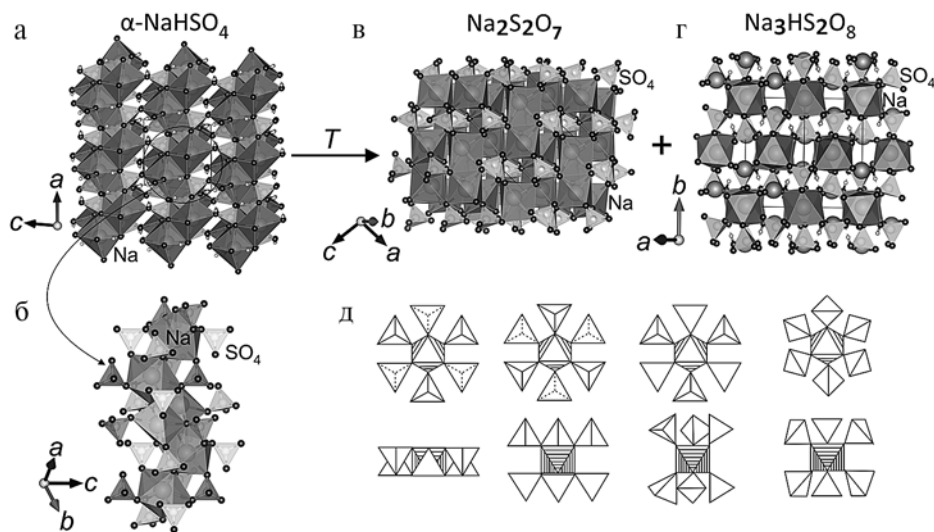


Рис. 8. Максимальное расширение структуры α -NaHSO₄ вдоль осей α_{22} и α_{33} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По данным терморентгенографии и термического анализа, с повышением температуры в образцах NaHSO₄·H₂O и α -NaHSO₄ фазовые превращения происходят в следующей последовательности: NaHSO₄·H₂O → α -NaHSO₄ → Na₂S₂O₇ + Na₃H(SO₄)₂.

Термическое расширение NaHSO₄·H₂O слабо анизотропно, структура максимально расширяется вдоль оси b . Это, предположительно, связано с распрямлением цепочек из октаэдров NaO₃(OH)(H₂O)₂.

Термическое расширение NaHSO₄ максимально происходит вдоль осей тензора α_{22} и α_{33} . Вероятно, это связано с атомами водорода с заселенностью позиций 0.5, так как водородные связи совпадают с осями максимального расширения.

Исследования проведены в рамках гранта РФФ 23-77-10066 с использованием оборудования ресурсного центра СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы сообщают об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krivovichev S. V. Minerals as Advanced Materials I. Springer Berlin Heidelberg. 2008. Berlin, Heidelberg.
2. Bindi L., Nespolo M., Krivovichev S. V., Chapuis G., Biagioni C. Producing highly complicated materials. Nature does it better // Reports on Progress in Physics. 2020. V. 83. 106501.
3. Yakubovich O. V., Khasanova N., Antipov E. V. Mineral-Inspired Materials: Synthetic Phosphate Analogues for Battery Applications // Minerals. 2020. V. 10. P. 524–554.

4. *Aksenov S. M., Deyneko D. V.* Crystal chemistry and design of new materials with mineral-related structures: the structure-properties relationship // Herald of the Kola Science Centre of the RAS. 2022. V. 14. P. 7–16.
5. *Пеков И. В., Агаханов А. А., Зубкова Н. В., Кошлякова Н. Н., Щипалкина Н. В., Санда-лов Ф. Д., Янаскурт В. О., Турчкова А. Г., Сидоров Е. Г.* Фумарольные системы окислительного типа на вулкане Толбачик — минералогический и геохимический уникум // Геология и геофизика. 2020. Т. 61. С. 826–843.
6. *Siidra O. I., Vladimirova V. V., Tsirlin A. A., Chukanov N. V., Ugolkov V. L.* $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$, the first copper jxychloride vanadate: mineralogically inspired synthesis and magnetic behavior // Inorganic Chemistry. 2020. V. 59. P. 2136–2143.
7. *Grimvell. S.* The Crystal Structure of $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ // Acta Chemical Scandinavica. 1971. V. 25. P. 3213–3219.
8. *Catti M., Ferraris G., Franchini—Angela M.* Hydrogen Bonding in the crystalline State. NaHSO_4 (Matteuccite), a Pseudo-Symmetric Crystal Structure // Cristalligrafia e structuristica. 1975. V. 109. P. 531–545.
9. *Carobbi G., Cipriani C.* Matteuccite: nuovo minerale vesuviano // Rendiconti della Società Mineralogica Italiana. 1952 V. 8. P. 54.
10. *Werner C., Tojanov S., Wörzala H., E. Kemnitz* Hydrogensulfate mit fehlgeordneten Wasserstoffatomen — Synthese und Struktur von $\text{Li}[\text{H}(\text{HSO}_4)_2](\text{H}_2\text{SO}_4)$, sowie Verfeinerung der Struktur von $\alpha\text{-NaHSO}_4$ // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1996. V. 622. P. 337–342.
11. *Бубнова Р. С., Фирсова В. А., Филатов С. К.* Программа определения тензора термического расширения и графическое представление его характеристической поверхности (ThetoToTensor-ТТТ) // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39. № 3. С. 505–509.
12. *Stahl K., Balic Z. T., da Silva F., Eriksen K. M., Berg R. W., Fehrmann R.* The crystal structure determinations and refinements of $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, KNaS_2O_7 , and $\text{Na}_3\text{S}_2\text{O}_7$ from X-ray powder diffraction and single-crystal data // Journal of Solid State Chemistry. 2005. V. 178. P. 1697–1704.
13. *Catti M., Ferraris G., Ivaldi G.* A very short, and asymmetrical, hydrogen bond in the structure of $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ and S-OH vs O-H...O correlation // Acta Crystallogr. 1979. V. B35. P. 525–529.
14. *Филатов С. К., Карпов Г. А., Шаблинский А. П., Кривовичев С. В., Вергасова Л. П., Антонов А. В.* Ивсит $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ — новый минерал вулканических экскаляций из фумарол Трещинного Толбачинского извержения им. 50-летия ИВиС ДВО РАН // Доклады академии наук. Геохимия. 2016. Т. 468 (6). С. 690–693.
15. *Дмитриева Н. В., Бубнова Р. С., Филатов С. К., Шаблинский А. П., Кржижановская М. Г.* Термическое расширение и фазовые переходы в сульфате $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ в области низких температур // Физика и химия стекла. 2019. Т. 45. С. 497–500.
16. *Hawthorne F. C.* Toward theoretical mineralogy: A bond-topological approach // American Mineralogist. 2015. V. 100. P. 696–713.
17. *Hawthorne F. C., Schindler M.* Understanding the weakly bonded constituents in oxusalt minerals. Zeitschrift für Kristallographie. 2008. V. 223. P. 41–68.
18. *Nakamura E., Kazuyuki I., Satoshi U., Kohji A., Hirihisa Y.* Dielectric properties of lossy KH_2SO_4 crystals // Japanese Journal of Applied Physics. 1981. V. 20. P. 59–62.
19. *Воронков А. А., Илюхин В. В., Белов Н. В.* Кристаллохимия смешанных каркасов. Принципы их формирования // Кристаллография. 1975. Т. 20. С. 556–567.
20. *Shablinskii A. P., Filatov S. K., Biryukov Y. P.* Crystal structures inherited from parent high-temperature disordered microblocks: Ca_2SiO_4 , $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—K}_2\text{SO}_4$ sulfates, and related minerals (bubnovaite and dobrovolskyite) // Physics and Chemistry of Minerals. 2023. V. 50. 30.
21. *Shablinskii A. P., Filatov S. K., Krivovichev S. V., Vergasova L. P., Moskaleva S. V., Avdontseva E. Yu., Knyazev A. V., Bubnova R. S.* Dobrovolskyite, $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$, a new fumarolic sulfate from the Great Tolbachik fissure eruption, Kamchatka Peninsula, Russia // Mineralogical Magazine. 2021. V. 85. P. 233–241.