

Х І М І Я

УДК (546.226+546.766+546.776+546.788):548.32

**ИЗОМОРФНЫЕ ЗАМЕЩЕНИЯ В НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЯХ
НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ***Е.И.Гетьман*

Внимание исследователей к проблеме изоморфных замещений не ослабевает со времени открытия данного явления Э.Митчерлихом в 1819 г. Это связано с практическим значением изоморфизма для многих областей науки, техники, промышленности (химии, геохимии, геологии, металлургии, материаловедения и т.д.). Интерес к изоморфизму особенно возрос в связи с тем, что один из путей решения важнейшей научно-технической задачи – создание материалов с комплексом заданных свойств – состоит в модифицировании известных веществ введением примесей различных элементов. При этом наиболее существенное и закономерное изменение многих свойств вещества (каталитических, электрофизических, люминесцентных и т.д.) происходит при образовании изоморфных смесей или твердых растворов замещения. Вполне понятно, сколь актуальным становится изучение диаграмм состояния систем, компонентами которых являются основные вещества и вводимые примеси, причем важное значение приобретает определение областей существования твердых растворов [1].

Получение концентрационных зависимостей температур распада твердых растворов экспериментальным путем, как правило, ограничено не инструментальной ошибкой или чувствительностью метода, а трудностью достижения равновесного состояния. Поэтому в современной литературе описано сравнительно много диаграмм состояния, однако сведения об областях растворимости крайне малочисленны и явно не удовлетворяют исследователей, занимающихся вопросами создания новых материалов.

Теоретические методы расчета пределов изоморфных замещений могут быть весьма полезными для решения этой задачи, так как они позволяют рассчитывать кривые распада твердых растворов в широком температурном интервале. Однако они были разработаны, главным образом, для систем, образованных галогенидами и оксидами щелочных и щелочноземельных металлов. Эти системы и их компоненты сравнительно хорошо изучены, поэтому для них возможны теоретические расчеты и сопоставление их результатов с экспериментальными данными.

Применение расчетных методов к системам с более сложными компонентами до самого последнего времени было крайне ограничено, по крайней мере, по двум причинам: во-первых, вследствие отсутствия многих необходимых для расчетов кристаллохимических и термохимических характеристик соединений; во-вторых, вследствие трудности оценки достоверности результатов расчетов путем сопоставления их с экспериментальными данными, поскольку сведения о пределах изоморфных замещений в экспериментально изученных системах крайне малочисленны и к тому же противоречивы.

В настоящей работе приводятся как результаты некоторых экспериментальных исследований изоморфных замещений в неорганических кислородсодержащих соединениях, выполненных на кафедре неорганической химии Донецкого государственного университета, так и их применение в развитии теории изоморфной смесимости в отношении к замещению комплексных анионов.

Экспериментальные исследования проводились с помощью физико-химического анализа с привлечением методов дифференциально-термического, термогравиметрического, рентгенофазового анализов, инфракрасной спектроскопии и др.

В результате исследований получены данные по пределам изоморфных замещений в более чем 50 системах, образованных сульфатами, хроматами, молибдатами, вольфраматами щелочных (Li, Na, K, Rb, Cs) [2-6], щелочноземельных (Ca, Sr, Ba) [7-9] и некоторых трехвалентных (Al, In, Bi, La, Pr, Nd) [10-12] металлов.

На основании анализа результатов экспериментальных исследований и литературных данных по системам с общими катионами и различными комплексными анионами установлено, что в большинстве из них имеются области твердых растворов различной протяженности. Оценены верхние пределы критических температур распада в системах с изоструктурными компонентами и определены области растворимости в системах с неизоструктурными компонентами.

Установлены закономерности изоморфных замещений:

- в системах с одной и той же парой комплексных анионов пределы растворимости расширяются с увеличением размера и уменьшением заряда общей структурной единицы, т.е. соблюдается правило ассистирования;
- в системах с одним и тем же катионом области растворимости расширяются по мере уменьшения различий в размере комплексных анионов;
- в системах с изоструктурными компонентами в исследованных условиях реализуется, как правило, неограниченная растворимость компонентов, независимо от различий в размерах и эффективных зарядах замещающихся структурных единиц;
- в системах с неизоструктурными компонентами области растворимости в большинстве случаев шире на основе структур с меньшим размером комплексного аниона.

Полученные экспериментальные данные использованы для совершенствования методики расчетов пределов изоморфных замещений. Для расчета критических температур и кривых распада твердых растворов необходимо знание энтальпии смешения, которая в рамках кристаллоэнергетической теории изоморфной смесимости может быть рассчитана по формуле, предложенной В.С.Урусовым [1]:

$$\Delta H = 332mZ_M Z_X X_1 X_2 \alpha \Delta \epsilon^2 / 2R + cmnZ_M Z_X X_1 X_2 (\Delta R / R)^2 + X_2 \Delta H_{II-I}$$

Однако при применении данного подхода возникают трудности с определением различия в степенях ионности химической связи в компонентах ($\Delta \epsilon$), относительной разности в величинах межатомных расстояний ($\Delta R/R$) и энтальпии полиморфного перехода одного компонента в структуру другого (ΔH_{II-I}).

В литературе описано достаточно методов определения эффективных зарядов атомов в кристаллах, основанных как на экспериментальных исследованиях термохимических, диэлектрических, магнитных, пьезоэлектрических и других свойств, так и на квантово-механических расчетах. Сводки величин эффективных зарядов и рассчитанных на их основе степеней ионности, а также анализ некоторых из методов содержатся в работах [13,14]. Однако, как правило, приводятся данные либо по бинарным соединениям, либо по величинам эффективных зарядов одного из атомов в более сложных соединениях. Литературные данные по степеням ионности связи катиона – комплексный анион весьма ограничены.

Исходными данными для расчета по методу, разработанному С.С.Бацановым [14,15], являются величины электроотрицательности элементов. В этом и заключается

основное преимущество метода, так как он фактически универсален, но точность метода невелика. Более высокую точность должны обеспечить термодимические полуэмпирические методы расчета, поскольку в качестве исходных данных в этих методах используются термодинамические характеристики конкретных соединений. Так, в работах [16,17] описан метод, позволяющий рассчитывать эффективные заряды на атомах комплексобразователях и кислороде. Однако заряды внешнесферных катионов не рассчитываются, а задаются большими на 0,1-0,2 по сравнению с зарядами этих же катионов в оксидах. Между тем, при расчетах пределов изоморфных замещений необходимо знание именно эффективных зарядов комплексных анионов или внешнесферных катионов.

При разработке метода расчета степени ионности химической связи катион – комплексный анион мы исходили из псевдобинарного представления тройных неорганических соединений, т.е. предполагали, что комплексный анион представляет собой структурную единицу. Это позволило использовать ранее разработанный термодимический метод расчета степени ионности бинарных соединений В.С.Урусова [13] для тройных соединений в бинарном их представлении [18,19], результаты расчетов сведены в табл. 1.

Таблица 1. Степени ионности рассматриваемых соединений

Катион	SO ₄ ²⁻	CrO ₄ ²⁻	MoO ₄ ²⁻	WO ₄ ²⁻
Li ⁺	0,81	0,75	0,77	0,80
Na ⁺	0,83 (0,83)	0,76	0,80	0,83
K ⁺	0,88 (0,86)	0,80	0,83	0,86
Rb ⁺	0,89 (0,86)	0,81	0,83	0,86
Cs ⁺	0,90 (0,87)	0,83	0,86	0,89
Ca ²⁺	0,72 (0,78)	0,67	0,70 (0,76)	0,73 (0,76)
Sr ²⁺	0,74	0,67	0,71 (0,76)	0,74
Ba ²⁺	0,75	0,70	0,73	
Pb ²⁺			0,53 (0,58)	0,55 (0,58)
Cd ²⁺			0,52	

Там же приведены величины степеней ионности, полученные С.С.Бацановым по методу электроотрицательности (в скобках). Как видно из таблицы, с увеличением радиуса катиона в рядах Li⁺ – Na⁺ – K⁺ – Rb⁺ – Cs⁺ и Ca²⁺ – Sr²⁺ – Ba²⁺, либо при увеличении размера комплексного аниона в ряду CrO₄²⁻ – MoO₄²⁻ – WO₄²⁻ величины степеней ионности возрастают. Степени ионности соединений щелочноземельных металлов существенно ниже, чем щелочных, а степени ионности соединений Pb и Cd ниже, чем соединений щелочно-земельных металлов.

Разработка метода расчета расстояний катион – комплексный анион обусловлена не только тем, что в литературе отсутствуют данные для большинства соединений с тетраэдрическими анионами, но необходимостью рассчитывать расстояния для гипотетических модификаций, если компоненты имеют разную структуру (расстояние для компонента I со структурой компонента II и наоборот). Нами было показано, что расстояния катион – комплексный анион для структур типа циркона, шеелита и арканита пропорциональны сумме ионных радиусов ионов: $R_{A-B} = K(r_A + r_B + 2r_O)$ где r_A , r_B , $2r_O$ – ионные радиусы по Р.Шенону [21]. Значения K при расчете средних расстояний в структурах циркона, шеелита, арканита, фенакита, барита соответственно равны: 0,884; 0,887; 0,843; 0,886; 0,821 при средней разнице вычисленных и экспериментально найденных расстояний соответственно 0,015; 0,027; 0,040; 0,030 и 0,013 А. Разработанный

метод оказался пригоден для расчетов расстояний и в двойных молибдатах и вольфраматах щелочных (Li, Na, K) и редкоземельных элементов со структурой шеелита. Различие вычисленных и экспериментально найденных величин в этом случае составило 0,005-0,01 Å [22]. При разработке метода расчета для двойных соединений был получен интересный, с точки зрения кристаллохимии, результат. При статистическом размещении в структуре ABO_4 двухвалентных ионов А одно- и трехвалентными размерами координационного полиэдра катиона определяются радиусом трехвалентного иона, если одновалентный – Li^+ , и одно- и трехвалентного ($r_A = r^I + \frac{r^I - r^{III}}{3}$), если одновалентный – Na^+ или K^+ . Другими словами при вхождении в структуру шеелита ион лития сравнивается с размерами иона р.з.э. В случае же Na и K размеры иона р.з.э. возрастают на 1/3 разности размеров щелочного и редкоземельного ионов, а размер щелочного иона уменьшается на 2/3 этой же разницы. Предложенная методика позволяет не только рассчитывать межатомные расстояния, но и оценивать достоверность экспериментальных данных, если они вызывают сомнения.

Теоретические расчеты температур распада твердых растворов в системах с неизоструктурными компонентами в настоящее время крайне затруднены вследствие отсутствия величин энтальпий полиморфных переходов каждого из компонентов в структуру другого (ΔH_{II-I}), так как в большинстве случаев эти переходы являются гипотетическими. Ранее была предложена лишь методика полуэмпирической оценки энтальпий полиморфных переходов из диаграмм состояний оксидных и халькогенидных систем [1].

С целью уменьшения ошибки расчетов нами предложено определять величину ΔH_{II-I} из экспериментальных данных той же системы, для которой проводится построение кривой распада. В этом случае по одной экспериментальной точке можно рассчитать величину ΔH_{II-I} , которую затем использовать для расчета кривой распада [23].

В табл. 2 приведены результаты расчетов кривых распада в сравнении с методами экстраполяции по М.Васильеву [24] и А.Таланцеву [25].

Таблица 2. Максимальные различия экспериментальной и рассчитанной растворимости некоторых систем (% отн.)

Система	Интервал		X	X ^B	X ^T
	составов мол., %	температур, К			
<u>ZnMoO₄</u> – ZnWO ₄	4 – 14	898 – 1248	1	1	7
ZnMoO ₄ – <u>ZnWO₄</u>	4 – 14	898 – 1248	2	2	7
<u>MnMoO₄</u> – MnWO ₄	6 – 30	898 – 1248	7	13	7
<u>NaClO₃</u> – NaNO ₃	7 – 22	343 – 484	5	5	10
NaClO ₃ – <u>NaNO₃</u>	10 – 43	353 – 484	7	12	12
KF – KOH	9 – 23	347 – 452	4	–	4
Средние величины			4	7	9

Примечание. Подчеркнут компонент, на основе которого образован твердый раствор.

Как видно из данных табл.2, результаты расчетов по предложенной методике в большей степени соответствуют экспериментальным данным ($\Delta X_{cp} = 4\%$ отн.) чем методы экстраполяции по М.Васильеву ($\Delta X_{cp} = 7\%$ отн.) и А.Таланцеву ($\Delta X_{cp}^T = 9\%$ отн.), предложенные ранее. Кроме того, методы экстраполяции требуют экспериментальных

данных по 2-3 точкам кривой распада, в то время как для расчета по разработанной методике необходимы экспериментальные данные для одной точки.

Твердые растворы на основе соединений других типов исследовались, главным образом, из-за их практически важных свойств. Они имеют более сложный состав и строение, поэтому мы ограничились лишь экспериментальными методами. Это твердые растворы на основе титаната-цирконата свинца [26-28], обладающие пирозлектрическими свойствами; рутила и трирутила [29-31], являющиеся основой анодных материалов в электрохимии; высокотемпературного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [32-34] и гидроксипатита [35,36], являющегося основным компонентом минеральной части костной ткани и применяющегося в медицине.

Для твердых растворов $PbTi_xZr_{1-x}O_3$ было установлено, что наилучшими пирозлектрическими свойствами обладают образцы, прилегающие к области морфотропного перехода из ромбоэдрической в ромбическую модификации [27] ($x = 0,07 - 0,12$, в зависимости от способа синтеза, природы модифицирующих добавок). Они имеют максимальный сигнал пирозлектрического отклика и минимальную диэлектрическую проницаемость и диэлектрические потери. Показано также, что свойства керамики можно регулировать, изменяя содержание основных компонентов шихты [28], а также путем введения добавок. Наиболее эффективны добавки Mn с Ce, Gd, Eu.

Отклонения в составе купрата иттрия-бария до 5% мол. также не приводят к существенному ухудшению его сверхпроводящих свойств. Лишь недостаток меди или избыток бария заметно снижает температуру перехода в сверхпроводящее состояние [32]. Показано также, что добавки TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 не входят в заметных количествах в структуру, как это отмечалось другими авторами, но и не ухудшают существенно сверхпроводящие свойства керамики. В то же время установлено, что модифицированные образцы имеют повышенную твердость, превосходящую в 5 раз твердость немодифицированной керамики [33,34].

Разработанный нами метод синтеза гидроксипатита из водных растворов [35] позволяет получить, в отличие от других методов, однофазный препарат в количествах, необходимых для широкого практического применения. Исследование изоморфных замещений в структуре апатита по схеме $Me^{2+} \rightarrow Me^+ + Me^{3+}$ ($Me^{2+} - Sr^{2+}, Ca^{2+}; Me^+ - Li^+, Na^+, K^+; Me^{3+} - La^{3+}, Nd^{3+}$) показало, что одновременно с ними возможно происходит замещение по схеме $2OH^- \rightarrow O^{2-} + \square$, причем количество ионов OH^- , остающихся в структуре, обратно пропорционально количеству ионов Me^+ и Me^{3+} [36].

РЕЗЮМЕ

У роботі викладено результати експериментальних досліджень ізоморфних заміщень тетраедричних оксоаніонів на основі елементів шостої групи та їх застосування для розвитку кількісної кристалоенергетичної теорії ізоморфної сумісності.

Наведено також деякі результати вивчення ізоморфних заміщень у ряді практично важливих матеріалів (цирконаті-титанаті свинцю, високотемпературних надпровідників, гідроксипатиті).

SUMMARY

The paper describes the results of the investigation on isomorphic replacement between tetrahedral oxyanions which are based on elements from the sixth group of periodic low and its

application for further development of the quantitative crystalloenergetic theory of isomorphous miscibility.

It presents also some of the results of the investigation of substitutions of atoms in a number of materials of great practical importance (lead zirconate-titanate, highttemperature superconductors, hydroxyapatites)

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Урусов В.С. Теория изоморфной смесимости. – М.: Наука. 1977. – 251 с.
2. Зволейко П.Т., Гетьман Е.И., Мохосоев М.В., Башкатов А.Я. Системы $Rb_2MoO_4 - Rb_2SO_4$ и $Cs_2MoO_4 - Cs_2SO_4$. – Ж. неорган. химии. – 1975. – Т.20. – №3. – С.834-836.
3. Гетьман Е.И., Угнивенко Т.А., Кисель Н.Г., Стамблер Е.И. Системы $Rb_2MoO_4 - Rb_2WO_4$ и $Cs_2MoO_4 - Cs_2WO_4$. – Ж. неорган. химии. – 1976. – Т.21. – №12. – С.3394-3396.
4. Мохосоев М.В., Зволейко П.Т., Гетьман Е.И. Уточнение диаграмм состояния систем $Li_2MoO_4 - Li_2SO_4$ и $K_2MoO_4 - K_2SO_4$. – Укр. хим. журн. – 1977. – Т.43. – №10. – С.1050-1053.
5. Зволейко П.Т., Гетьман Е.И., Мохосоев М.В., Кисель Н.Г. Диаграмма состояния системы $Na_2MoO_4 - Na_2SO_4$. – Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1977. – Т.13. – №2. – С.296-299.
6. Лобода С.Н., Гетьман Е.И. Системы $M_2CrO_4 - M_2EO_4$ (где М – Rb, Cs; Э – Мо, W). Ж. неорган. химии. – 1985. – Т.30. – №6. – С.1527-1531.
7. Гетьман Е.И., Зволейко П.Т., Мохосоев М.В. Диаграммы состояния систем $M_2MoO_4 - M_2SO_4$. – Укр. хим. журн. – 1977. – Т.43. – №9. – С.949-952.
8. Гетьман Е.И., Лобода С.Н., Марченко В.И., Михальчук В.М. Расчетные и экспериментальные исследования изоморфизма некоторых элементов шестой группы в системах $MEO_4 - MEO_4$. – Ж. неорган. химии. – 1979. – Т.24. – С.3102-3106.
9. Гетьман Е.И., Грищенко Т.А., Орлов Р.Ю., Успенская М.Е. Исследование смесимости в системе $CaMoO_4 - CaWO_4$ с помощью комбинационного рассеяния света. – Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1987. – Т.23. – №3. – С.494-496.
10. Зволейко П.Т., Гетьман Е.И., Мохосоев М.В. Сульфато-молибдаты в системах $Ln_2(MoO_4)_3 - Ln_2(SO_4)_3$, где Ln – Tb, Dy, Ho, Er. – Ж. неорган. химии. – 1978. – Т.23. – №12. – С.3198-3201.
11. Грищенко Т.А., Гетьман Е.И. О взаимной растворимости молибдатов и вольфрамов алюминия, индия, висмута. – Ж. неорган. химии. – 1982. – Т.27. – №2. – С.477-481.
12. Гетьман Е.И., Мохосоев М.В., Зволейко П.Т. Сульфато-молибдаты и изоморфное замещение в системах $Pr_2(MoO_4)_3 - Pr_2(SO_4)_3$ и $Nd_2(MoO_4)_3 - Nd_2(SO_4)_3$. – Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1978. – Т.14. – №8. – С.1496-1500.
13. Урусов В.С. Энергетическая кристаллохимия. – М.: Наука, 1975. – 333 с.
14. Бацанов С.С. Структурная рефрактометрия. – М.: Высш. шк., 1976. – 304 с.
15. Бацанов С.С. Концепция электроотрицательности: итоги и перспективы. – Успехи химии. – 1968. – Т.37. – Вып. 5. – С.778-815.
16. Рахимбаев Ш.М. О расчете эффективных зарядов ионов по термодимическим данным. – Ж. физ. химии. – 1965. – Т.39. – Вып. 2. – С.352-355.
17. Рахимбаев Ш.М. Расчет эффективных зарядов ионов в некоторых солях кислородных кислот по термодимическим данным. – Ж. физ. химии. – 1966. – Т.40. – Вып. 12. – С.3089-3092.

18. Лобода С.Н., Гетьман Е.И. Степень ионности комплексных соединений с тетраэдрическими ионами элементов шестой группы. – Геохимия. – 1979. – №11. – С.1662-1667.
19. Гетьман Е.И. Изоморфное замещение в вольфраматных и молибдатных системах. – Новосибирск: Наука, 1985. – 211 с.
20. Гетьман Е.И. Расчет расстояний катион – тетраэдрический анион по эффективным ионным радиусам. – Ж. неорган. химии. – 1982. – Т.27. – №2. – С.280-285.
21. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. – Acta crystallogr., 1976, v. A32, N 5, p.751-767.
22. Гетьман Е.И. Расчет расстояний катион-тетраэдрический анион по величинам ионных радиусов в некоторых двойных солях. – Кристаллография. – 1984. – Т.29. – №1. – С.158.
23. Гетьман Е.И. Расчет областей твердых растворов в системах с неизоструктурными компонентами. – Ж. неорган. химии. – 1985. – Т.30. – №10. – С.2623-2627.
24. Васильев М.В. Типовые уравнения для аппроксимации и прогнозирования кривых фазового равновесия в двойных системах и на политермических разрезах диаграмм состояния систем. – Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1979. – Т.15. – №1. – С.91-95.
25. Таланцев А.С. Уточнение диаграммы доломит-кальциевого геотермобарометра. – Геохимия. – 1978. – Вып. 2. – С.206-216.
26. Гетьман Е.И., Рабышко В.А., Пасечник Л.В. Влияние недостатка и избытка титана и циркония в модифицированной керамике ЦТС на электрофизические свойства. – В сб.: Получение и применение сегнето- и пьезоэлектриков в народном хозяйстве. – М., НИФХИ, 1984. – С.107-110.
27. Гетьман Е.И., Лобода С.Н., Пасечник Л.В. Исследование твердых растворов цирконата-титаната свинца в области морфотропного фазового перехода сегнетоэлектрик-антисегнетоэлектрик. – Рукопись деп. в УкрНИИТИ № 1612, УК-Д 89. Реферат в библиографическом указателе ВИНТИ, 1985, №2 (160), б/о 749.
28. Гетьман Е.И., Пасечник Л.В., Леон Л.А., Удодов И.А. Электрофизические свойства цирконата-титаната свинца. – Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1986. – Т.22. – №7. – С.1142-1145.
29. Гетьман Е.И., Альрагиг Салех М.М., Марченко В.И. Взаимодействие в системе $\text{SnO}_2 - \text{GaSbO}_4$ – Ж. неорган. химии. – 1990. – Т.36. – №4. – С.894-899.
30. Гетьман Е.И. Альрагиг Салех М.М., Марченко В.И. Взаимодействие в системе $\text{TiO}_2 - \text{GaSbO}_4$ – Ж. неорган. химии. – 1993. – Т.38. – №1. – С.169-172.
31. Гетьман Е.И., Марченко В.И. Альрагиг Салех М.М. Фазовые равновесия в системе $\text{AlSbO}_4 - \text{TiO}_2(\text{SnO}_2)$. – Ж. неорган. химии. – 1994. – Т.39. – №11. – С.1898-1901.
32. Гетьман Е.И., Лобода С.Н., Береза С.Ю., Никитина Н.А., Пасечник Л.В., Гвоздь В.И., Михайлов В.И., Варюхин В.И. Влияние избытка и недостатка компонентов и добавок на свойства керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. – В сб.: Высокотемпературные сверхпроводники. – М.: МИРЭА, 1989, с.77-80.
33. Лобода С.Н., Гетьман Е.И., Варюхин В.И., Береза С.Ю., Михайлов В.И. Исследование взаимодействия купрат иттрия-бария с диоксидом циркония. – Сверхпроводимость: Физика, химия, технология. – 1992. – Т.5. – №10. – С.1893-1900.
34. Береза С.Ю., Гетьман Е.И., Горобец Ю.И., Лобода С.Н. Взаимодействие купрата иттрия-бария $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с диоксидом циркония. – Сверхпроводимость: Физика, химия, технология. – 1994. – Т.7. – №1. – С.115-119.
35. Get'man E.I., Rozantzev G.M., Belousova E.E. Synthesis of hydroxylapatite. – Experiment in Geosciences. – 1995, II, № 4, 70-71.
36. Гетьман Е.И., Канюка Ю.В., Кармалицкий В.А., Лобода С.Н., Мочалина Е.В. Об изоморфных замещениях Ca^{2+} или Sr^{2+} ионами одно- и трехвалентных металлов в синтетическом гидроксилатапите. – Тези доповідей XIV Української конференції з неорганічної хімії. – Київ. Б.И. 1996, с.150.

Надійшла до редакції 04.09.1997 р.