

В. Д. Франке, Ю. О. Пунин, Н. В. Платонова

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ХЛОРИДА АММОНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CONH}_3$ : КИНЕТИКА РОСТА И АДсорбЦИОННЫЙ ЗАХВАТ ПРИМЕСИ<sup>1</sup>

В отличие от истинного изоморфизма закономерности адсорбционной сокристаллизации примесей изучены очень плохо, несмотря на широкую распространенность данного механизма [1]. Это касается, в частности, и такой важной разновидности адсорбционного захвата примесей, как двумерный, или аномальный, изоморфизм [2, 3]. Хотя проблеме двумерного изоморфизма посвящено значительное количество работ, почти не затронутым остается наиболее интересный аспект проблемы — связь между захватом примеси и ее воздействием на кинетику роста кристаллов. Ранее нами была изучена в этом отношении классическая система с двумерным изоморфизмом  $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2$  [4] и показана четкая корреляция между примесным торможением роста кристаллов  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и захватом ими синтаксических востков двойного соединения  $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ . Предлагаемая работа продолжает исследования на примере другой известной системы с двумерным изоморфизмом  $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{CuCl}_2$  [5, 6].

**Методика.** При кристаллизации из чистых растворов в воде хлорид аммония дает сильно разветвленные скелеты. Изучение роста кристаллов в системе  $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  показало, что примесь хлорида меди повышает морфологическую устойчивость кристаллов хлорида аммония, существенно ослабляя развитие скелетных форм роста [7]. Однако полной ликвидации скелетности не происходит вплоть до точки эвтоники  $\text{NH}_4\text{Cl} - (\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , что сильно затрудняет кинетические измерения. Поэтому в качестве растворителя использовалась смесь  $\text{H}_2\text{O} - \text{CONH}_3$  в массовом соотношении 1:1. При такой концентрации формамид на порядок снижает скорости роста граней {100} кристаллов хлорида аммония, обеспечивая их полнугранность даже в отсутствие примеси меди.

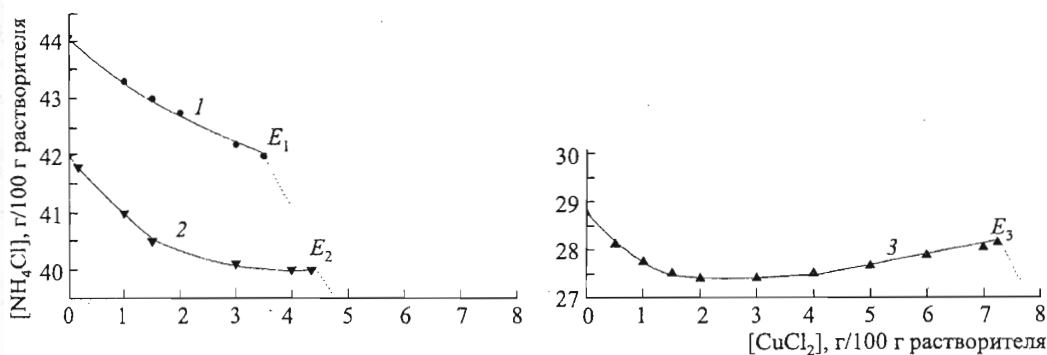


Рис. 1. Диаграмма состояния системы  $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{ON}$ .

Соотношение  $\text{CH}_3\text{ON}/\text{H}_2\text{O}$ : 1 — 0:1 (30°C), 2 — 1:9, 3 — 1:1 (35°C). Эвтоники:  $E_1$ ,  $E_2$  —  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $(\text{NH}_4\text{Cl})_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $E_3$  —  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{ON}$ .

Растворимость хлорида аммония в системе  $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CONH}_3$  исследовалась по методике, изложенной в [8]. Изотерма растворимости для 35°C показана на рис. 1. Изотерма

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-05-65279).

растворимости для тройной системы  $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  (для  $30^\circ\text{C}$ ) взята из [5]. Видно, что формамид существенно снижает растворимость хлорида аммония. Кроме того, уже 10 масс.% формамида в растворителе смещает точку эвтропии  $\text{NH}_4\text{Cl} - (\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в сторону более высоких концентраций  $\text{CuCl}_2$  (от 3,4 до 4,3 г  $\text{CuCl}_2$  на 100 г растворителя). Если же доля формамида в растворителе составляет 50 масс.%, область кристаллизации двойной соли  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  на диаграмме состояния исчезает, а при концентрации  $\text{CuCl}_2$  больше 7,25 г на 100 г растворителя пачинает кристаллизоваться новая устойчивая фаза  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{CONH}_2$  [4]. Таким образом, введение в систему формамида изменяет характер комплексообразования в растворе, что сказывается как на диаграмме состояния, так и на фазовом составе синтаксических вrostков, захватываемых кристаллом  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (см. ниже, а также [4]).

Кинетика роста кристаллов  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в исследуемой системе изучалась на микрокристаллизационной установке по стандартной методике [8], в режиме естественной конвекции, при температуре насыщения раствора  $35^\circ\text{C}$ , в диапазоне переохлаждений  $0,5-8,0^\circ\text{C}$  и при концентрациях 0; 0,05; 0,1; 0,5; 2,14 г  $\text{CuCl}_2$  на 100 г растворителя. Предельное рабочее переохлаждение зависело от границы спонтанной кристаллизации. Были проведены две серии экспериментов, в которых использовался формамид разных партий. При этом оказалось, что при всех составах растворов и всех пересыщениях скорости роста в одной из серий по сравнению с данными другой были завышены в одной и той же пропорции приблизительно в 2,5 раза. По нашему мнению, это связано с разным содержанием воды в формамиде различных партий. Поэтому мы сочли возможным привести все кинетические данные к одной системе, разделив завышенные скорости роста одной из серий на 2,5. Усредненные по результатам опытов обеих серий кинетические кривые приведены на рис. 2 и 3.

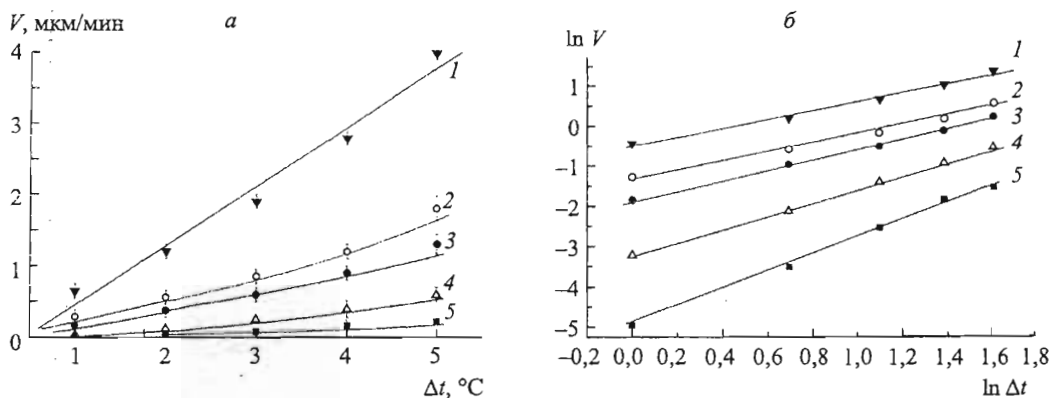


Рис. 2. Зависимости скорости роста граней (100) кристаллов  $\text{NH}_4\text{Cl}$  от переохлаждения (а) и спрямление их в логарифмических координатах (б).

Концентрации примеси  $\text{CuCl}_2$  (г/100 г растворителя): 1—0, 2—0,05, 3—0,1, 4—0,5, 5—2,14.

Сокристаллизация меди с хлоридом аммония изучалась на кристаллах, как полученных спонтанным выпадением, так и выращенных на затравках при контролируемом пересыщении. Концентрация примеси в кристаллах  $\text{NH}_4\text{Cl}$  определялась методом фотоколориметрии (см. [6, 9]) и параллельно методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа на приборе СПЕКТРОСКАН. Результаты обоих методов дали хорошее совпадение, расхождение 5–10% от измеряемой величины (рис. 4, а).

Фазовый состав синтаксических вrostков примеси в кристаллах  $\text{NH}_4\text{Cl}$  исследовался методом монокристалльной дифрактометрии по методике из [6, 9].

**Результаты. Кинетика роста.** На рис. 2, а представлены зависимости скоростей роста граней {100} кристаллов  $\text{NH}_4\text{Cl}$  от переохлаждения при разных содержаниях примеси хлорида меди в растворе. Переохлаждение использовано в качестве движущей силы, так как в исследуемом температурном интервале зависимость растворимости от

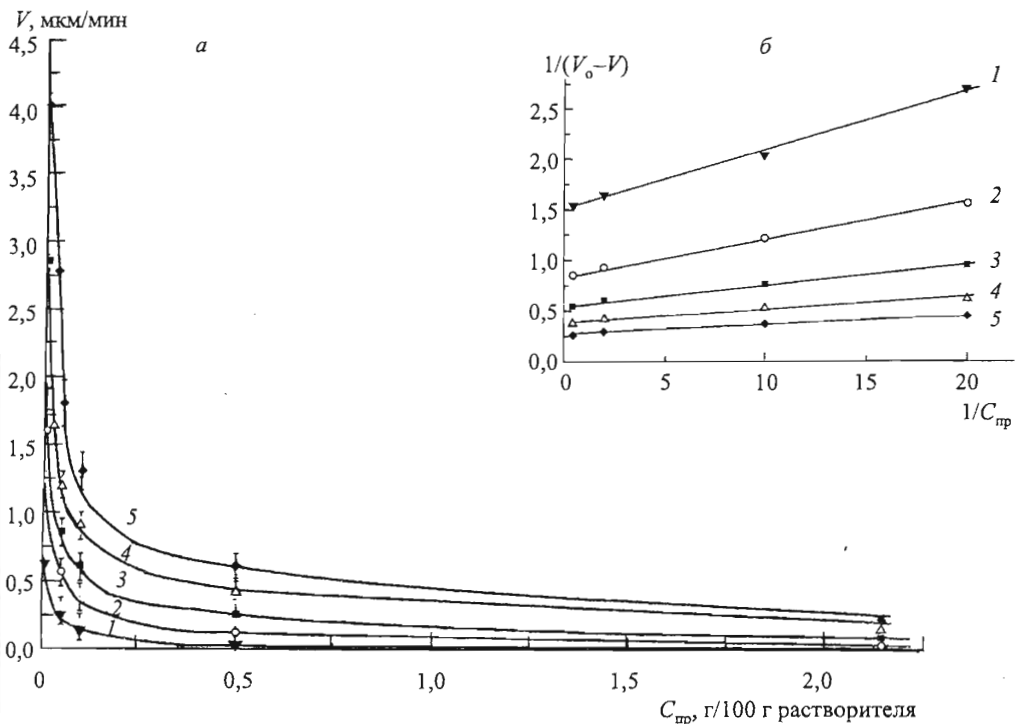


Рис. 3. Зависимость скорости роста граней (100) кристаллов  $\text{NH}_4\text{Cl}$  от концентрации примеси для разных переохлаждений (а) и спрямление их в близнаковских координатах (б).  
 Переохлаждения ( $^{\circ}\text{C}$ ): 1—1,0, 2—2,0, 3—3,0, 4—4,0, 5—5,0.

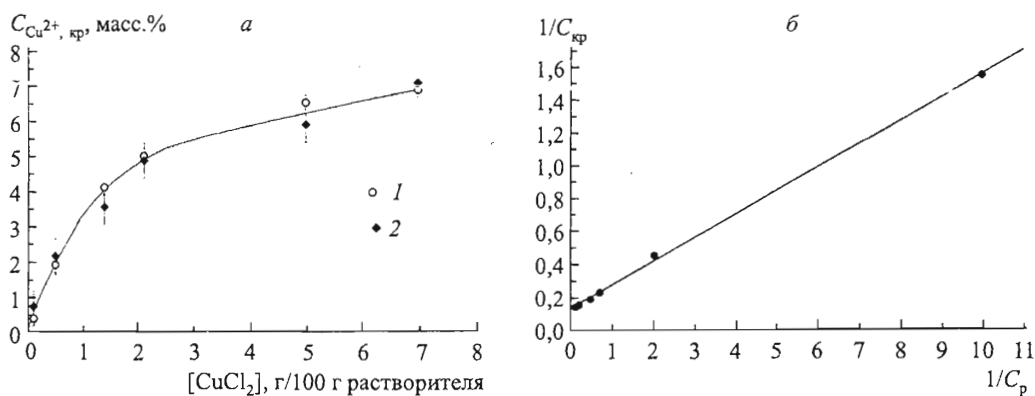


Рис. 4. Зависимость концентрации ионов меди  $\text{Cu}^{2+}$  в кристаллах от содержания  $\text{CuCl}_2$  в растворе (а) и спрямление ее в координатах обратных концентраций (б).

1— данные фотоколориметрии, 2— данные РСФА. Спонтанная кристаллизация,  $t_{кр} = 30^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta t = 13^{\circ}\text{C}$ .

температуры в смеси «вода — формамид» практически линейна. Видно, что скорости роста в присутствии хлорида меди существенно уменьшаются, причем для значительных концентраций примеси (более 0,5 г/100 г растворителя) имеет место небольшая «мертвая область» шириной 0,5–1,0 $^{\circ}\text{C}$ . Зависимости скорости роста от переохлаждения для всех составов растворов хорошо спрямляются в логарифмических координатах (см.

рис. 2, б), что указывает на степенную зависимость  $V = \beta \Delta t^n$ . Показатель степени  $n$  при увеличении концентрации примеси возрастает от 1 до 2 (таблица). Мы полагаем, что это связано со смещением процесса роста в кинетическую область по мере примесного торможения роста. Кинетический коэффициент  $\beta$  при этом падает более чем на два порядка (см. таблицу).

Кинетические параметры роста кристаллов  $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CONH}_2$

$[\text{CuCl}_2]$ , г/100 г растворителя	$n$	$\beta$	$\theta$
0	1,1	0,37	0
0,05	1,15	0,16	0,575
0,1	1,30	0,10	0,735
0,5	1,68	0,023	0,940
2,14	2,18	0,002	1,0

На рис. 3, а усредненные кинетические данные представлены в координатах «скорость роста  $V$  — концентрация примеси  $C_{\text{пр}}$ » для нескольких переохлаждений. Уже незначительная концентрация хлорида меди в растворе (0,05 г/100 г растворителя) резко тормозит рост кристаллов хлорида аммония. При дальнейшем увеличении содержания примеси в растворе кривые выполаживаются, и при концентрации  $\text{CuCl}_2$  порядка 2 г/100 г растворителя наступает «насыщение» в тормозящем действии примеси — скорость роста перестает меняться. Проводившиеся ранее эксперименты на макрокристаллах [6] показали, что скорости роста остаются постоянными вплоть до концентрации  $\text{CuCl}_2$  7 г/100 г растворителя. Такая форма кривых определенно указывает на торможение роста по механизму Близнакова (см. [10]), причем они хорошо спрямляются в близнаковских координатах  $1/(V_0 - V) \div 1/C_p$ , где  $V_0$  — скорость роста в отсутствие примеси (см. рис. 3, б). Вычисленная по значениям кинетического коэффициента степень покрытия поверхности (или активных точек роста)  $\theta = (\beta_0 - \beta_\infty)/(\beta_0 - \beta)$  уже при концентрации  $\text{CuCl}_2$  0,5 г/100 г растворителя практически достигает единицы (см. таблицу). Величины  $\beta_0, \beta, \beta_\infty$  соответствуют нулевому, текущему и предельному содержаниям примеси меди в растворе. Константа адсорбции в уравнении Ленгмюра  $\theta = K_a C_p / (1 + K_a C_p)$  составляет  $K_a = 26,5$ , а добавка к энергии активации присоединения на отравленной поверхности по сравнению с неотравленной  $\Delta E^* = 3,2$  ккал/моль (по [10]  $\Delta E^* = -RT \ln \beta_\infty / \beta_0$ ).

**Захват примеси.** С увеличением концентрации примеси меди в растворе, естественно, возрастает и захват ее кристаллами  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (см. рис. 4, а). Однако этот процесс происходит не линейно, и кривая зависимости концентрации примеси в кристалле  $C_k$  от ее содержания в растворе  $C_p$  выполаживается. Таким образом, в захвате примеси проясляется тот же эффект «насыщения», что и в торможении роста, при больших концентрациях меди в растворе ее захват перестает зависеть от состава раствора. Более того, зависимость  $C_k$  от  $C_p$  довольно хорошо спрямляется в координатах  $1/C_k \div 1/C_p$  (см. рис. 4, б). Отсюда следует, что концентрация примеси в объеме кристалла пропорциональна степени покрытия примесью поверхности грани (или активных точек роста)  $\theta$ . Вследствие эффекта «насыщения» в захвате примеси имеет место существенное непостоянство коэффициента распределения меди между кристаллами  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и раствором  $K_p = C_k / C_{\text{см}}$ , где концентрация примеси в кристалле  $C_k$  и в солевой массе раствора

$C_{см}$  выражена в массовых процентах иона меди  $C = [Cu^{2+}]/([CuCl_2] + [NH_4Cl])$ . При малых содержаниях примеси в растворе коэффициент распределения  $K_p$  значительно превышает единицу, но уже при  $C_{Cu^{2+}}$  приблизительно 0,5 г/100 г растворителя резко падает и далее, в соответствии с постоянством захвата, постепенно уменьшается, достигая значений, меньших единицы (рис. 5).

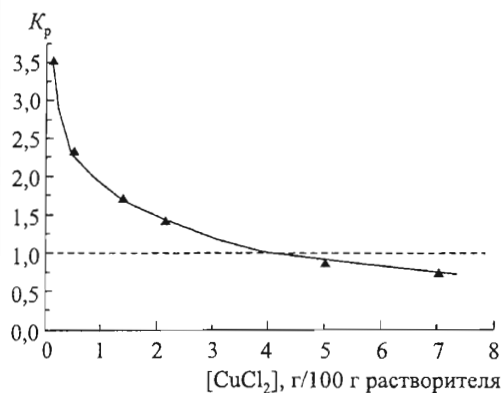


Рис. 5. Зависимость коэффициента распределения ионов меди между кристаллом и раствором от концентрации  $CuCl_2$  в растворе.

$\Delta t = 13^\circ C$  — спонтанная кристаллизация.

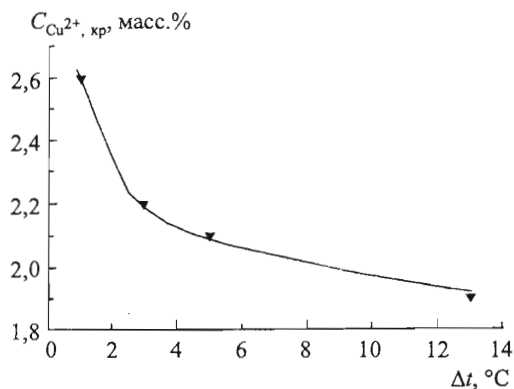


Рис. 6. Зависимость концентрации примеси в кристалле от переохлаждения при постоянном содержании  $CuCl_2$  в растворе (0,5 г/100 г растворителя).

$t_p = 30^\circ C$ ,  $\Delta t = 1, 3$  и  $5^\circ C$  — рост на затравках,  $\Delta t = 13^\circ C$  — спонтанная кристаллизация.

Специальные опыты показали, что имеется тенденция к падению коэффициента распределения с увеличением пересыщения. Однако она достаточно слабая (рис. 6).

**Обсуждение результатов.** Рассмотрим сначала кинетику роста кристаллов  $NH_4Cl$  в присутствии примеси меди. Прежде всего напомним, что за точку отсчета (нулевое содержание меди) принимался рост в системе, содержащей другую, сильно адсорбирующуюся на грани  $\{100\}$   $NH_4Cl$  примесь, — формамид. Как и примесь карбамида  $CO(NH_2)_2$ , формамид  $HCONH_2$  стабилизирует полногранный рост кристаллов хлорида аммония кубического габитуса. В силу сходства структурных формул обоих соединений механизм адсорбции их на грани  $\{100\}$  кристалла  $NH_4Cl$  аналогичен (см. [4, 11]) — замещение части ионов  $Cl^-$  атомами кислорода карбонильных групп и образование водородных связей между оставшимися ионами  $Cl^-$  и аминогруппами. Это создает цепи сильных связей в плоскости грани (100), переводя ее из шероховатой в гладкую. Рост граней  $\{100\}$  при этом происходит послойно, по обычному дислокационному механизму, о чем свидетельствует морфология поверхности кристаллов.

Таким образом, медь адсорбируется на поверхности, структура которой уже модифицирована адсорбцией формамида, что приводит к усилению адсорбируемости ионов меди. Действительно, оценка торможения роста, сделанная в [7], исходя из падения степени скелетности кристаллов  $NH_4Cl$  при адсорбции меди, дает уменьшение кинетического коэффициента вдвое при возрастании содержания примеси  $CuCl_2$  в тройной системе  $NH_4Cl - CuCl_2 - H_2O$  с 0,7 до 2,9 г/100 г  $H_2O$ . Примерно такое же изменение концентрации  $CuCl_2$  в четверном растворе  $NH_4Cl - CuCl_2 - H_2O - CONH_2$  (с 0,5 до 2,14 г/100 г растворителя) приводит к снижению кинетического коэффициента на порядок (см. таблицу). Можно думать, что усиление адсорбируемости связано с образованием водородных связей между комплексами  $Cu[Cl_4(H_2O)_2]^{2-}$  или  $Cu[Cl_2(H_2O)_2]$

и атомами водорода, внедренных в поверхность молекул формамида. Более того, возможно непосредственное образование комплексов между  $\text{CuCl}_2$  и поверхностными молекулами формамида. В пользу этого говорит кристаллизация в данной системе объемного комплексного соединения  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{CONH}_2$  (см. диаграмму состояния, рис. 1). Энергию адсорбции меди можно оценить по изменению кинетического коэффициента как добавку к энергии активации роста  $\Delta E^*$ . Как говорилось выше,  $\Delta E^*$  составляет 3,2 ккал/моль. Это близко к значениям  $\Delta E^*$ , найденным Штайнике [12] для аналогичных систем с двумерным изоморфизмом ( $\text{KCl} - \text{CoCl}_2$  и  $\text{KCl} - \text{CuCl}_2$ , в которых  $\Delta E^*$  соответственно равно 7,1 и 5,2 ккал/моль).

Сопоставим теперь кинетические характеристики с результатами по захвату примеси меди кристаллами  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Сравнение с данными Драгановой по тройной системе  $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  (без формамида) [5] показывает, что в четверной системе с формамидом сокристаллизация меди с хлоридом аммония резко возрастает. Таким образом, адсорбция формамида на гранях (100) кристаллов  $\text{NH}_4\text{Cl}$  одинаково усиливает как торможение роста примесью  $\text{Cu}^{2+}$ , так и ее включение в кристаллы. Выше было показано, что и торможение роста, и количество захваченной кристаллами примеси меди имеют сходную зависимость от содержания примеси в маточном растворе (кривые с выполаживанием, т. е. эффект «насыщения»). В обоих случаях такое поведение может быть описано линейной связью соответствующей величины со степенью покрытия поверхности (или активных точек) примесью по изотерме Ленгмюра. Отсюда следует, что захват примеси меди кристаллами  $\text{NH}_4\text{Cl}$  происходит по адсорбционному механизму. Это подтверждается и большими значениями коэффициента захвата  $K_p$ , который при не слишком высоких содержаниях примеси в растворе существенно превышает единицу. Между тем истинный изоморфизм в данной системе крайне ограничен в силу большой разницы размеров ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{NH}_4^+$  и их различной зарядности. Поскольку концентрация примеси в выращенных нами кристаллах очень велика и достигает 6,5 мол.%  $\text{CuCl}_2$ , речь может идти только об аномальном, или двумерном, изоморфизме. Заметим, что для такого изоморфизма как раз характерен эффект «насыщения» в захвате примеси [13]. В [6] было показано хорошее структурное соответствие плоских сеток (100)  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , (100)  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и (010)  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , что предполагает возможность срастания фаз по этим плоскостям с образованием аномально-смешанных кристаллов. В той же работе методом монокристаллической дифрактометрии установлено наличие вростков «медных» фаз в кристаллах  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . При этом с увеличением содержания меди в растворе (соответственно и в кристалле) фазовое разнообразие вростков возрастает. Если до концентрации 0,5 г  $\text{CuCl}_2/100$  г растворителя в растворе кристалл захватывает только двойную медно-аммонийную соль, то при 1,39 г  $\text{CuCl}_2/100$  г растворителя появляются дополнительно вростки дигидрата хлорида меди, а при еще более высоких содержаниях  $\text{CuCl}_2$  — вростки медно-формамидного соединения (предположительно  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{CONH}_2$  [14]). Последнее подтверждает высказанное выше предположение о связывании ионов меди адсорбированными на гранях  $\text{NH}_4\text{Cl}$  молекулами формамида.

Итак, результаты, полученные при изучении кинетики роста кристаллов  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в присутствии примеси  $\text{Cu}^{2+}$  и по захвату этой примеси кристаллами, на первый взгляд хорошо согласуются друг с другом. На самом же деле здесь имеется серьезное противоречие. С одной стороны, кинетика роста (совместно с морфологическими данными о послыном механизме роста) подтверждает отравление примесью изломов на ступенях по механизму Близнакова—Чернова [15]. Характер кинетических кривых указывает на отсутствие латерального взаимодействия частиц примеси, т. е. реализуется изотерма

адсорбции Ленгмюра в чистом виде. С другой стороны, все данные по захвату примеси свидетельствуют об эпитаксиальной ее адсорбции (т.е. с сильным латеральным взаимодействием) на террасах между ступенями. При этом гетерофазный захват меди в виде самостоятельных соединений говорит о полимолекулярной адсорбции и двумерной кристаллизации «медных» фаз на растущей поверхности кристалла  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , что никак не согласуется с изотермой Ленгмюра. Тем не менее выполнение для кинетики роста уравнения Близнакова, основанного на уравнении адсорбции Ленгмюра, не является случайностью или результатом ошибок эксперимента. Литературные данные показывают, что уравнение Близнакова хорошо описывает влияние примесей на кинетику роста в ряде других систем, для которых также доказано образование аномально-смешанных кристаллов (ср. [12] и [13]). Отыскание причин указанного противоречия требует дальнейших исследований.

## Summary

*Franke V.D., Punin Yu.O., Piatonova N.V.* The crystallization of ammonium chloride in the  $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{CuCl}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{ON}$ -system: growth kinetics and adsorptional capture of impurity.

The effect of  $\text{CuCl}_2$  additive on growth rate of {100} – faces of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  crystals as well as  $\text{Cu}^{2+}$  inclusion in crystals was studied. The dependence of growth rate and cupric concentration in a crystal on its content in solution follows the equation of Bliznakov type, which suggests the Langmuir adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$ -ions. This is in contradiction with impurity inclusion in the form of oriented ingrowths of cupric phases detected by X-ray diffractometry. Hence, some new mechanism of growth inhibition is expected to occur.

## Литература

1. *Бакли Г.* Рост кристаллов / Пер. с англ.; Под ред. О. М. Аншелеса, В. А. Франк-Каме-нецкого. М., 1954.
2. *Леммлейн Г.Г.* Морфология и генезис кристаллов. М., 1973.
3. *Франк-Каменецкий В.А.* Природа структурных примесей в минералах. Л., 1964.
4. *Punin Yu., Franke V.D.* Effect of carbamide adsorption on the growth kinetics of the  $\text{NH}_4\text{Cl}$  // *Cryst. Res. Technol.* 1998. Vol. 33, N 3.
5. *Драганова Д.* Влияние условий кристаллизации на сокристаллизационный процесс между  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{CuCl}_2$  // Ежегодник Софийск. ун-та. 1960. Т. 60.
6. *Платонова Н.В., Пунин Ю.О., Франке В.Д., Котельникова Е.Н.* Сокристаллизация  $\text{Cu}^{2+}$  с  $\text{NH}_4\text{Cl}$  по способу аномального изоморфизма // Журн. структ. химии. 1994. Т. 35, №5.
7. *Пунин Ю.О., Франке В.Д.* Подавление скелетного роста примесью (система  $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{CuCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ ) // Вестн. С.-Петербур. ун-та. Сер. 7: Геология, география. 2000. Вып. 2 (№15).
8. *Петров Т.Г., Трейвус Е.Б., Пунин Ю.О., Касаткин А.П.* Выращивание кристаллов из растворов. Л., 1983.
9. *Платонова Н.В., Пунин Ю.О., Франке В.Д.* и др. О методике комплексного изучения аномально-смешанных кристаллов // Вестн. С.-Петербур. ун-та. Сер. 7: Геология, география. 1996. Вып. 1 (№7).
10. *Трейвус Е.Б.* Кинетика роста и растворения кристаллов. Л., 1979.
11. *Rimsky A.* Épitaxie et adsorption réciproque de l' urée et  $\text{NH}_4\text{Cl}$  // *Bull. Soc. franç. Minér. Cryst.* 1960. Т. 83.
12. *Steinike U.* Der Einfluß von Zusätzen auf die Verschiebungsgeschwindigkeit von  $\text{KCl}-\{100\}-\text{Flächen}$  // *Krist. und Techn.* 1966. Bd 1, Ht 2.
13. *Steinike U.* Zur Bildung von Adsorptionmischkristallen // *Krist. und Techn.* 1971. Bd 6, Ht 1.
14. *Иманакунов Б.И., Ким Т.И., Байдинов Т.* Реакции формамида и диметилформамида с неорганическими солями. Фрунзе, 1986.
15. *Современная кристаллография: В 4 т.* / Под ред. А. А. Чернова и др. М., 1980. Т. 3.

Статья поступила в редакцию 15 декабря 2002 г.