

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

Синтез твердых растворов состава $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ и изучение их кристаллической решетки

Работу выполнили студенты 1 курса Факультета наук о материалах:

Гужеченко Артем, Киреев Вадим

Научные руководители: Григорьева А.В.

Ларионов Д.С.

Зыкин М.А.

Володина М.О.

Оглавление

Введение.....	2
Цели.....	2
Изучение литературы.....	3
2.1. Общая информация.....	3
2.2. Характерные свойства шпинелей	3
2.3. Структура шпинелей.....	4
2.4. Применение Шпинелей	5
2.5 Интересные факты о шпинели состава CoAl_2O_4	5
2.6 Замещенные шпинели.....	6
Экспериментальная часть.....	7
1) Синтез шпинели состава $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ путем соосаждения (взаимное осаждение).	7
2) Синтез шпинели состава $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ путем механической гомогенизации	9
Анализ результатов синтеза	11
Анализ образцов, полученных методом химической гомогенизации.....	14
Анализ образцов, сделанных методом механической гомогенизации.....	16
Определение параметров решётки	19
Заключение	21
Использованная литература	22

Введение

Цели

Цель нашего исследования: найти оптимальный способ синтеза шпинелей состава $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ и изучить кристаллическую решетку полученных образцов.

Для достижения цели мы поставили перед собой задачи:

- 1) Изучить материал по данной тематике
- 2) Синтезировать незамещенные и замещенные шпинели несколькими способами: методом соосаждения и методом механической гомогенизации.
- 3) Изучить метод рентгенофазового анализа и обработать данные, полученные с его помощью.
- 4) Изучить кристаллическую решетку образцов.
- 5) Подтвердить на примере полученных образцов зависимость цвета шпинели от степени замещения иона-хромофора.
- 5) Выявить оптимальный способ синтеза данного шпинелей на основе полученных данных.

Изучение литературы

2.1. Общая информация

Шпинели (нем. Spinell) - группа минералов класса сложных оксидов с общей формулой AB_2O_4 или $A(A,B)O_4$, где A: Mg^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ; B: Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} . Шпинели представляют собой системы твёрдых растворов с широко развитым изоморфизмом катионов A и B. К структурному типу шпинели также относятся структуры некоторых сульфидов состава RX_2S_4 , где R - Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , а X: Co^{3+} , Ni^{3+} , Cr^{3+} . Искажённую структуру шпинели имеет маггемит ($g\text{-}Fe_2O_3$).

В зависимости от содержания преобладающего катиона B^{3+} различают группы: алюмошпинели ($MgAl_2O_4$, $(Mn,Fe)Al_2O_4$, $MgAl_2O_4$), ферришпинели ($MgFe_2O_4$, $(Zn, Mn)Fe_2O_4$, $MnFe_2O_4$, $FeFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$), хромошпинели ($FeCr_2O_4$, $(Mg, Fe)Cr_2O_4$, $(Mg, Fe)(Cr, Al)_2O_4$), титаношпинели (Fe_2TiO_4), ванадиошпинели (FeV_2O_4). Цвет шпинелей определяется степенью окисления основных катионов и наличием примесей. Вещество состава $MgAl_2O_4$ представляет собой бесцветные кристаллы, однако цвет шпинелей может варьироваться в зависимости от степени окисления основных катионов и наличия примесей.

2.2. Характерные свойства шпинелей

- * высокой твердостью (5-8 по минералогической шкале),
- * термическая и химическая стойкость (большинство шпинелей растворимы в концентрированных кислотах и все растворимы в растворах $KHSO_4$ и Na_2CO_3).
- * Устойчивы к выветриванию, в природе образуют россыпи.
- * Электропроводность: нормальные шпинели имеют низкую электропроводность, обращенные - высокую.

ВВ! Плотность, параметры кристаллической решетки и другие свойства шпинелей зависят от состава и распределения катионов.

2.3. Структура шпинелей.

Шпинели кристаллизуются в кубической сингонии, образуя главным образом октаэдрические кристаллы (рис.1). Элементарная ячейка включает 32 аниона, которые образуют плотнейшую кубическую упаковку с 64 тетраэдрическими (катионы занимают 8 из них) и 32 октаэдрическими (занимают 16 из них) пустотами (рис.2) По характеру распределения катионов в тетраэдрических

Природный минерал - шпинель $MgAl_2O_4$



позициях выделяют шпинели:

- 1) Нормальные. 8 тетраэдров занято катионами A^{2+} , 16 октаэдров - катионами B^{3+} . Примеры: Mg_2O_4 , $ZnFe_2O_4$, $FeAl_2O_4$, (Mn, Fe) Al_2O_4 ;
- 2) Обращенные. 8 тетраэдров занято B^{3+} , 16 октаэдров — катионами A^{2+} и B^{3+} , причем катионы A^{2+} и M^{3+} в октаэдрических пустотах

могут распределяться как

(Рис. 1)

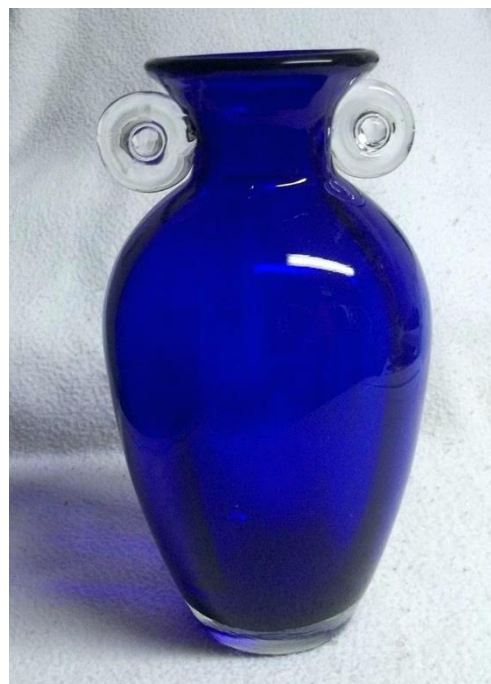
статистически, так и упорядоченные). Примеры: $FeFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$, Fe_2TiO_4 .

Стоит обратить внимание на то, что выбор между этими двумя способами расположения атомов определяется энергией входящих в структуру ионов, стабилизирующей кристаллическое поле решётки. Вторым вариантом реализуется в тех случаях, когда больший из двух катионов занимает тетраэдрические узлы, нарушая обычное правило. Как в нормальных, так и в обращенных шпинелях остаются незаполненные катионами пустоты обоих сортов.

3) Промежуточные.

2.4. Применение Шпинелей

- * Производство керамики и огнеупоров.
- * Искусственные шпинели (а именно ферришпинели) лежат в основе многих магнитных материалов и широко используются в приборостроении и радиотехнической промышленности.
- * Замещенные шпинели используются как термостойкие красители, т.к. путем варьирования степени замещения хромофора можно получать различные оттенки.



(Рис. 2)

2.5 Интересные факты о шпинели состава CoAl_2O_4

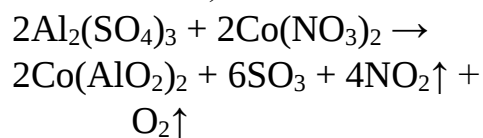


(рис.3)

Тенáрова синь, кобальтовая синь — $(\text{Co(II)Al}_2)\text{O}_4$ — оксид диалюминия-кобальта(II).

Синяя алюминиево-кобальтовая краска. Названа именем Луи Жака Тенара.

Приготавливается прокаливанием глинозёма или алюмината натрия с солями (например, галоидными) кобальта:



Употребляется как пигмент для акварельных и масляных красок.

2.6 Замещенные шпинели

Замещённые шпинели — это шпинели, в которых атомы одного или нескольких элементов состава замещены другими. При использовании в качестве заместителя(-ей) ионов переходных металлов шпинель приобретает окраску, которую можно варьировать с помощью изменения степени замещения хромофора. Как уже было упомянуто, замещенные шпинели имеют гораздо более низкую температуру плавления. Исходя из данных в источнике [1], согласно термодинамическому расчету, скорость реакции между MgO и Al_2O_3 при обычных температурах очень мала. Взаимодействие в смеси порошков MgO и Al_2O_3 становится сколь-нибудь заметным лишь выше $- 1200^{\circ}C$, а для завершения реакции требуется выдержка этих смесей в течение нескольких суток при более высокой температуре, например, при $1500^{\circ}C$.

Таким образом, при производстве замещённых шпинелей требует оборудование более низкого класса, а также возможно при гораздо меньших затратах энергии. Эти свойства замещённых шпинелей позволяют синтезировать их в лаборатории, доступной студентам первого курса.

Экспериментальная часть

1) Синтез шпинели состава $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ путем соосаждения (взаимное осаждение).

Соосаждение – тип химической гомогенизации, при которой происходит совместное осаждение катионов из раствора в виде малорастворимых соединений.

Для синтеза данным методом нами были взяты следующие реагенты:

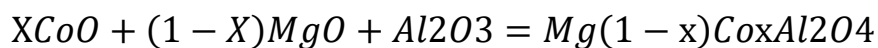
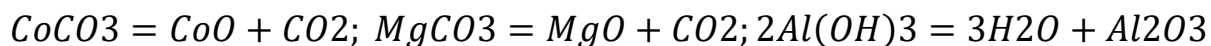
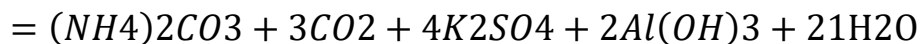
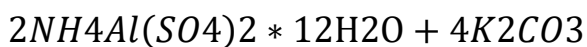
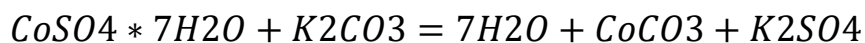
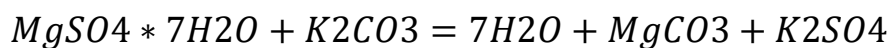
- Алюмоаммонийные квасцы ($\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)
- Кристаллогидрат сульфата магния ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)
- Кристаллогидрат сульфата кобальта ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)
- Карбонат калия (K_2CO_3).

Нами были написаны уравнения реакций и проведены расчёты масс требуемых реагентов (см. таблица 1).

Для получения образца каждого из составов мы действовали следующим образом:

1. Нами были отмерены, согласно таблице, точные массы требуемых реагентов.
2. В химический стакан были высыпаны порошки составов $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mg}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и залиты дистиллированной водой до их полного растворения.
3. Затем в получившийся раствор был добавлен размолотые квасцы, которые путём перемешивания и нагревания раствора были растворены.
4. В раствор стал добавляться небольшими порция карбонат калия, стал выпадать осадок розового цвета (Рис. 4). После полного добавления карбоната калия нагревание было прекращено.
5. Раствор с выпавшим осадком помещается в водяную баню для полного выпадения осадка.
6. Осадок отфильтровывается от раствора, после чего помещён сушиться в сушильный шкаф.
7. После просушки осадок отделяется от бумажного фильтра, размалывается (рис. 5) делится на две части и отправляется на обжиг при 900°C и 1200°C .
8. После обжига образец отправляется на рентгенофазовый анализ.

Химические реакции:



Массы веществ:

X	CoSO ₄ *7H ₂ O,г	Mg ₂ SO ₄ *7H ₂ O,г	NH ₄ Al(SO ₄) ₂ *12H ₂ O,г	K ₂ CO ₃ ,г
0.1	0.1405	1.107	2.37	3.45
0.2	0.281	0.984	2.37	3.45
0.3	0.4215	0.861	2.37	3.45
0.4	0.562	0.738	2.37	3.45
0.5	0.7	0.615	2.37	3.45
0.6	0.843	0.492	2.37	3.45
0.7	0.984	0.369	2.37	3.45
0.8	1.124	0.246	2.37	3.45
0.9	1.2645	0.123	2.37	3.45
1	1.4	0	2.37	3.45

(таблица 1)



2) Синтез шпинели состава $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ путем механической гомогенизации

Механическая гомогенизация – метод, при котором реагенты тщательным образом измельчаются и перемешиваются, что способствует ускорению твердофазной реакции.

Для синтеза данным методом нами были взяты следующие реагенты:

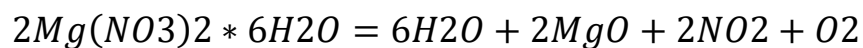
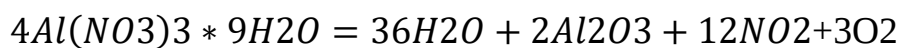
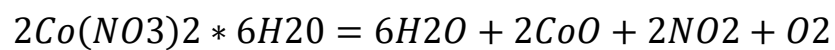
- Кристаллогидрат нитрата магния ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- Кристаллогидрат нитрата алюминия ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)
- Кристаллогидрат нитрата кобальта ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Нами были написаны уравнения реакций (См. Химические реакции для метода механической гомогенизации) и проведены расчёты масс требуемых реагентов (таблица номер 2)

Для получения образца каждого из составов мы действовали следующим образом:

1. Нами были отмерены, согласно таблице, точные массы требуемых реагентов.
2. Навески были смешаны (рис 7) и тщательно перетёрты в ступке.
3. Смесь была перенесена в тигель и нагрета в течение продолжительного количества времени на газовой горелке под тягой. При нагревании вещества растворялись в собственной кристаллизационной воде. Вода испарялась, а нитраты подвергались разложению, которое сопровождалось выделением ядовитого бурого газа (NO_2) (рис. 6).
4. После прекращения выделения газа тигель снимался с горелки (тигель помещался в треугольник для нагревания), вещества вновь перемалывались в ступке и отправлялись на повторное нагревание, которое сопровождается выделением газа, но уже в меньшем количестве. Образец вновь снимался с горелки только после полного выделения газа.
5. Полученный после прожига порошок делился на две части и переносился в тигли меньшего размера, которые отправлялись на обжиг при температуре 900°C и 1200°C .
6. После обжига образец отправлялся на рентгенофазовый анализ.

Химические реакции для метода механической гомогенизации:



Массы веществ:

X	Al(NO ₃) ₃ *9H ₂ O, г	Mg(NO ₃) ₂ *6H ₂ O, г	Co(NO ₃) ₂ *6H ₂ O, г
0	5,28	0,9	0
0,1	5,155	0,792	0,1
0,2	5,03	0,687	0,195
0,3	4,92	0,588	0,286
0,4	4,81	0,492	0,373
0,5	4,7	0,401	0,456
0,6	4,6	0,314	0,536
0,7	4,5	0,23	0,612
0,8	4,4	0,151	0,685
0,9	4,32	0,074	0,755
1	4,24	0	0,822

(таблица номер 2)



(Рис. 6)



(Рис. 7)

Анализ результатов синтеза

Перед началом проведения экспериментальной части нашей работы мы задумались о физических и химических свойствах ионов Co^{2+} , Al^{3+} и Mg^{2+} . Нам было важно в образцах достичь при синтезе максимальную степени гомогенности твёрдых растворов. Мы обратились к правилу Юм-Розери. Для твёрдых растворов замещения правило сформулировано следующим образом:

1. Растворимость возможна, если кристаллические решётки растворённого элемента и растворителя одинаковы.
2. Образование твёрдого раствора возможно, если ионные радиусы растворённого элемента и растворителя отличаются не более чем на 15%
3. Максимальная растворимость достигается, если растворяемый элемент и растворитель имеют одинаковую валентность, причём металлы с меньшей валентностью стремятся раствориться в металлах с большей валентностью.
4. Растворённый элемент и растворитель должны иметь близкую электроотрицательность (различие не должно превышать 0.2-0.4), в противном случае рассматриваемые элементы вместо твёрдых растворов склонны к образованию интерметаллических соединений.

Так как ионный радиус Co^{2+} больше радиуса Mg^{2+} (0,74Å и 0,71Å соответственно) и они отличаются менее чем на 15%, то следует ожидать, что ион кобальта будет замещать ион магния и межплоскостные расстояния и параметр решетки будут увеличиваться по мере увеличения количества ионов кобальта в шпинели.

После обжига в печи при температурах 900°C и 1200°C и их дальнейшей кристаллизации полученные шпинели были проанализированы путем рентгенофазового анализа. Результаты были обработаны с помощью программы Winxrow. Образцы были исследованы на однофазность состава, а также были рассчитаны параметры элементарной ячейки для шпинелей.

Исследование образцов на предмет изменения цвета.

Как было отмечено во введении, замещённые шпинели позволяют получать соединения разных оттенков и цветов. Соединениям состава $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ свойственны голубые и синие цвета. Оттенок зависит от степени замещения иона-хромофора (то есть Co^{2+}). На рисунках (рис. 8-9) представлены полученные методом механической гомогенизации соединения, прошедшие обжиг при 900°C и при 1200°C . Из рисунка 8 видно, что при переходе от образца $x=0,4$ к образцу $x=0,9$ интенсивность цвета увеличивается.



(Рис. 8)

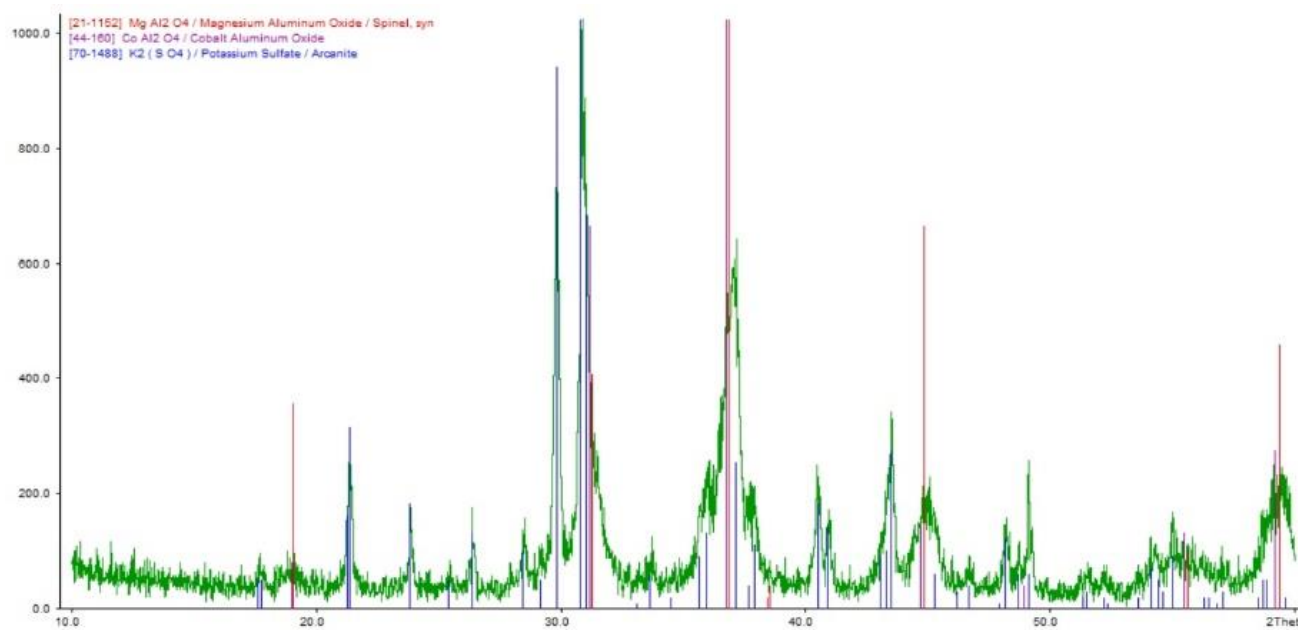
Более наглядно это показано на примере образцов, обжиг которых проходил при 1200°C (рис. 9), где наименьшая степень замещения кобальта - $x=0,1$. Образец с данной концентрацией кобальта имеет слабо-голубой цвет, тогда как соединению с индексом $x=0,9$ свойственна интенсивная тёмно-синяя окраска.



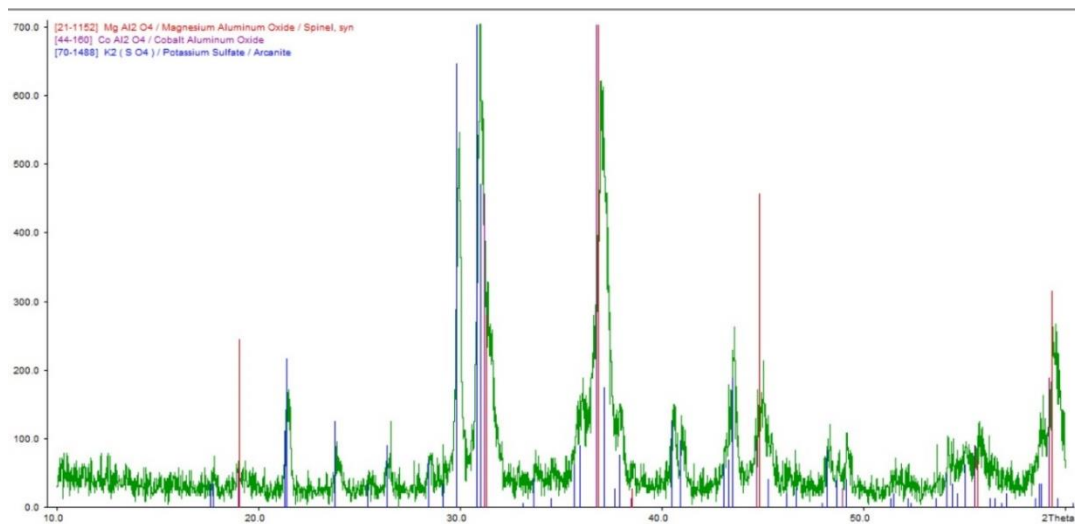
(рис. 9)

Анализ образцов, полученных методом химической гомогенизации

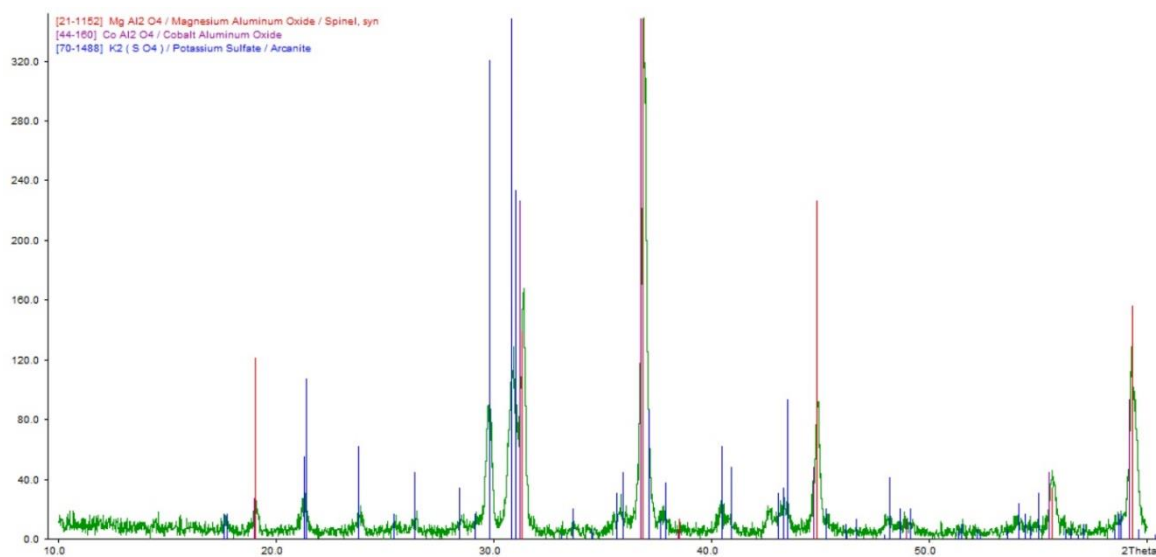
Метод соосаждения в теории позволяет достичь большей степени гомогенизации соединения, однако требует большой аккуратности при выполнении и занимает большее количество времени. Из рентгенограмм (рис. 10-13) видно, что в образцах, выполненных при обеих температурах, присутствует фаза шпинели, однако в них наблюдается большая концентрация примесной фазы K_2SO_4 . Мы предполагаем, что она присутствует в образцах по причине недостаточно аккуратного отфильтровывания осадка карбонатов кобальта и магния от раствора сульфата калия. Избежать этого мы могли бы путём использования бóльшего количества фильтров, отфильтровывая на одном фильтре лишь небольшую часть раствора. Это помогло бы повысить эффективность процесса фильтрования и избежать большого количества примеси.



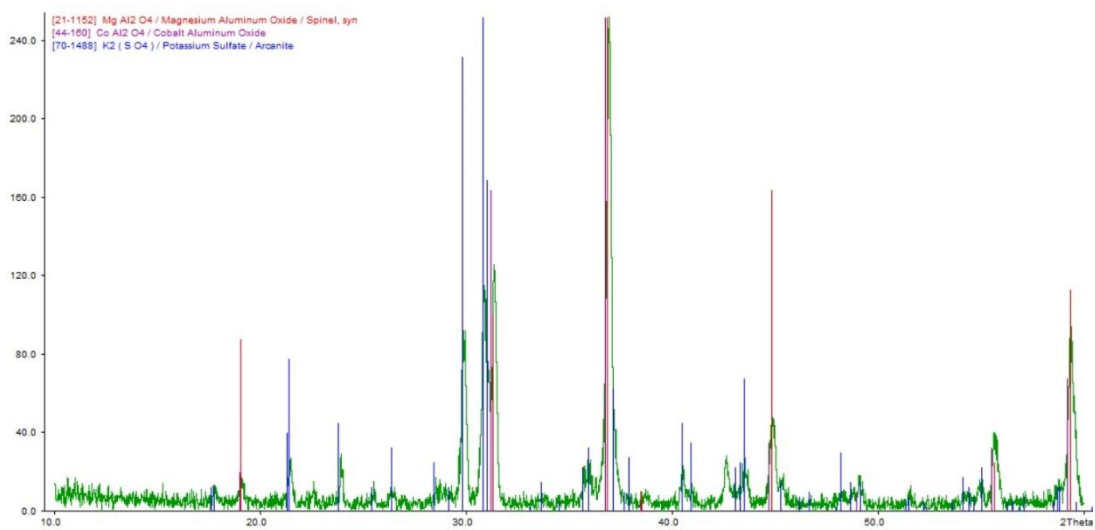
Анализ шпинели состава $Mg_{0.6}Co_{0.4}Al_2O_4$ после 900°C (рис. 10)



Анализ шпинели состава $Mg_{0.2}Co_{0.8}Al_2O_4$ после 900°C (рис. 11)



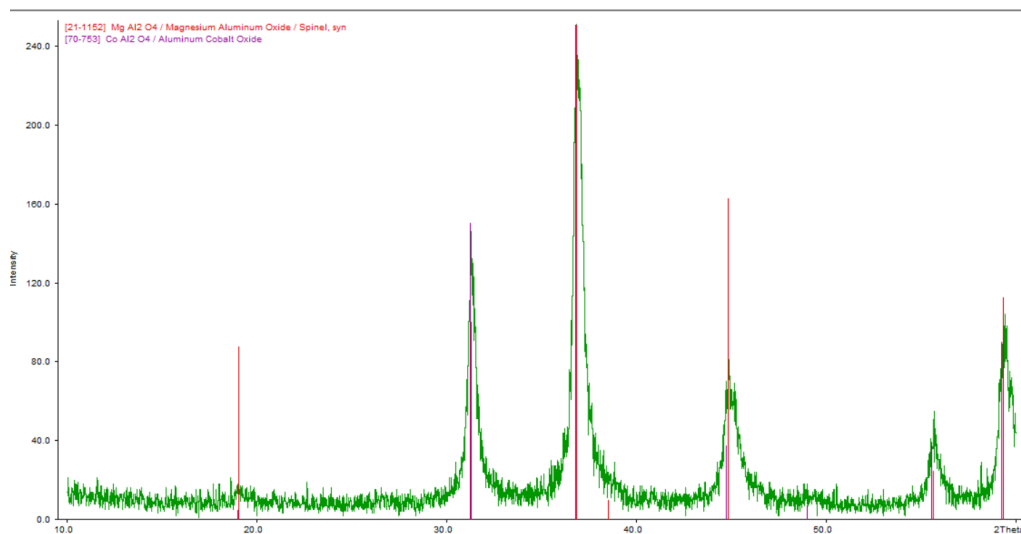
Анализ шпинели состава $Mg_{0.6}Co_{0.4}Al_2O_4$ после 1200°C (рис. 12)



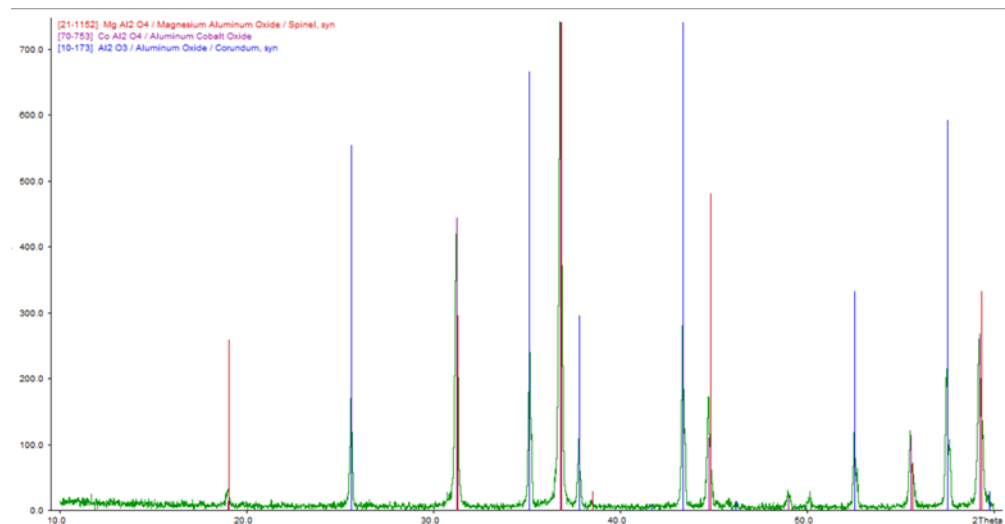
Анализ шпинели состава $Mg_{0.2}Co_{0.8}Al_2O_4$ после 1200°C (рис. 13)

Анализ образцов, сделанных методом механической гомогенизации

Анализ графиков рентгенофазового анализа (рис. 14-17) показал, что образцы, полученные методом нагревания нитратов с последующим обжигом в печи, прожигание которых проводилось при 900°C (рис. 14) не имеют примесных фаз и представляют из себя соединения, в которых ярко выражена шпинелевая фаза. Однако ширина пиков весьма велика, что свидетельствует о недостаточной закристаллизованности.



Анализ шпинели состава $\text{Mg}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_2\text{O}_4$ после 900°C (рис. 14)



Анализ шпинели состава $\text{Mg}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_2\text{O}_4$ после 1200°C (рис. 15)

Как мы и ожидали, при обжигании соединений того же состава при 1200°C, ширина пиков на графиках заметно уменьшилась, что говорит о том, что соединения хорошо закристаллизовались. Однако при рассмотрении графиков образцов (рис. 16, 17), обжигаемых при 1200°C, было выявлено

наличие фазы, отличной от шпинели. Удалось установить, что данной фазой является корундовый оксид алюминия (Al_2O_3 , corundum). Присутствие этой примесной фазы, по нашей гипотезе, связано с использованием алундовых тиглей как ёмкостей для прожига образцов.

Мы предположили, что произошло сплавление материала, из которого сделан тигель, с исследуемым соединением. Нашу догадку подтверждает анализ образцов при меньшей температуре, который позволил выявить отсутствие данной примесной фазы при 900°C (рис. 14), что говорит о том, что источником оксида алюминия не является избыток прекурсоров, содержащих ион алюминия.

Условие Вульфа-Брэгга

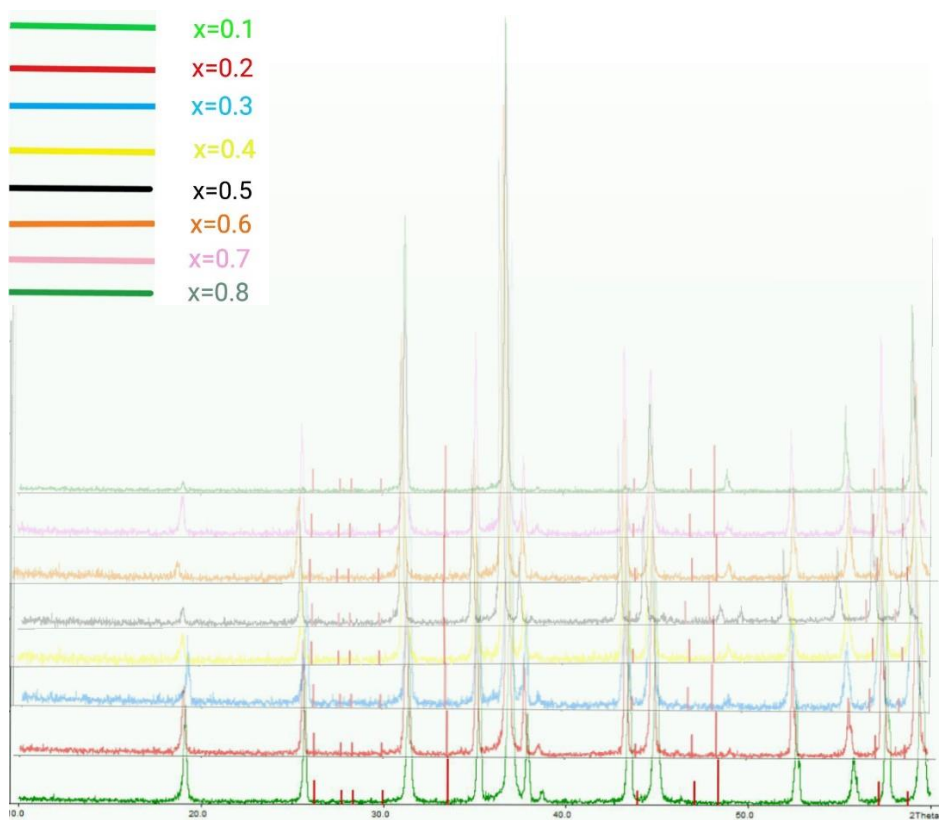
Из условия Брэгга-Вульфа следует, что при увеличении межплоскостного расстояния, и, как следствие, при увеличении параметра решётки, угол θ (ось абсцисс на графиках РФА соответствует 2θ) должен уменьшаться, а, значит, пики на графиках должны сдвигаться влево. Ион Co^{2+} имеет наибольший радиусов из всех трёх ионов металлов, содержащихся в рассматриваемом нами соединении. Это значит, что при увеличении содержания кобальта в составе образца значение параметра кристаллической решётки должно расти. Из графиков (рис. 16, 17) видно, что пики при увеличении концентрации кобальта сдвигаются влево, что свидетельствует об увеличении параметра кристаллической решётки. Это означает, что условие Брэгга-Вульфа действительно выполняется для наших образцов.

$$2d\sin\theta = n\lambda, \text{ (уравнения Вульфа-Брэгга)}$$

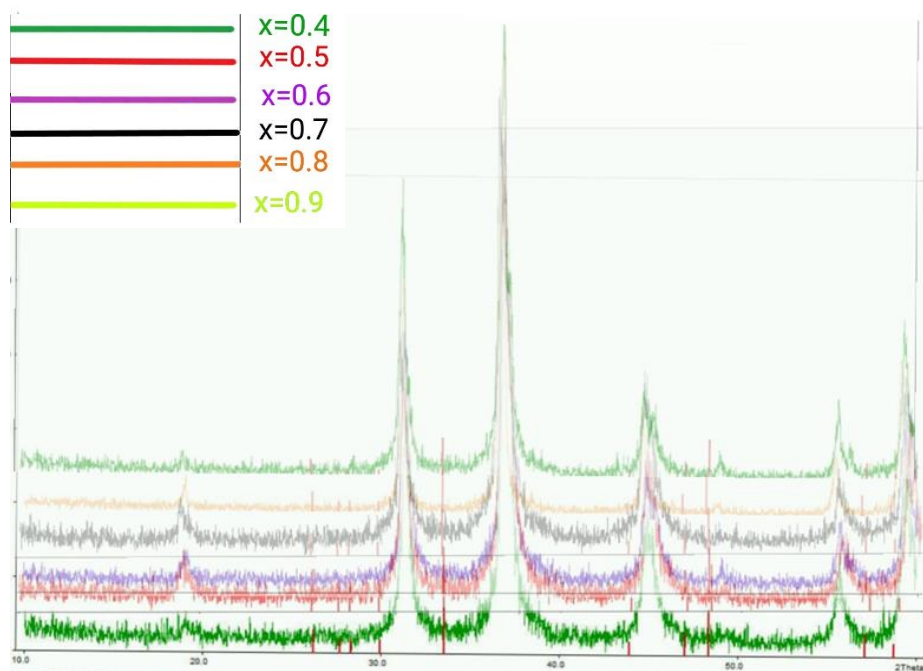
(где d — межплоскостное расстояние, θ — угол скольжения (брэгговский угол), n — порядок дифракционного максимума, λ — длина волны.)

$$a^2 = d^2 / (h^2 + k^2 + l^2), \text{ (Формула для расчёта параметра кристаллической решётки для кубической сингонии)}$$

где h, k, l - индексы Миллера.



Наложение графиков РФА образцов после обжига при 1200°C (рис. 16)



Наложение графиков РФА образцов после обжига при 900°C (рис. 17)

Определение параметров решётки

Следующей нашей задачей, было определить параметр решетки для каждого соединения.

X	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
Параметр решетки, Å	8.088	8.0884	8.0909	8.091	8.094	8.0938

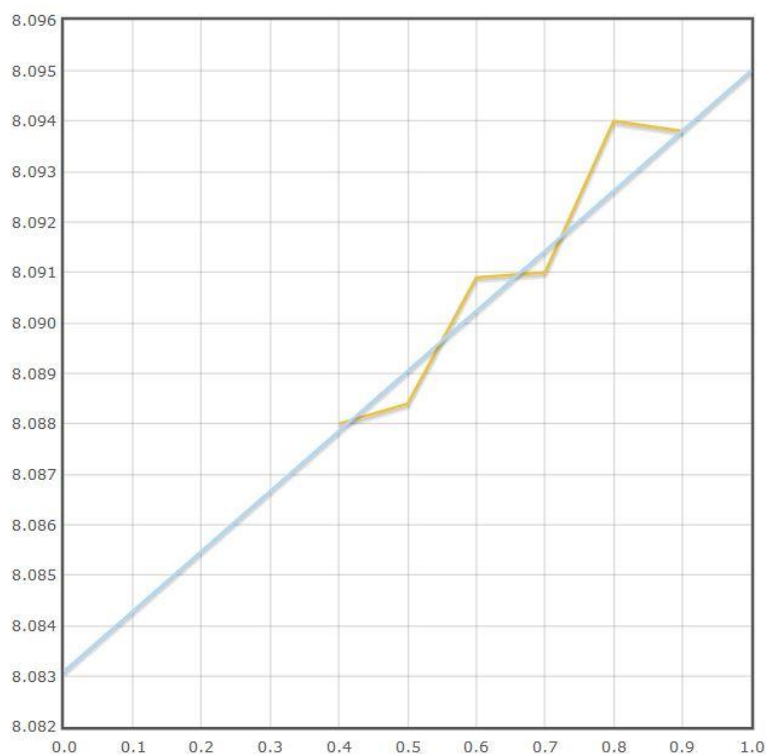
(Таблица 3)

Правило Вегарда

Правило Вегарда - аппроксимированное эмпирическое правило, которое гласит, что существует линейная зависимость при постоянной температуре между свойствами кристаллической решётки сплава и концентрацией отдельных его элементов.

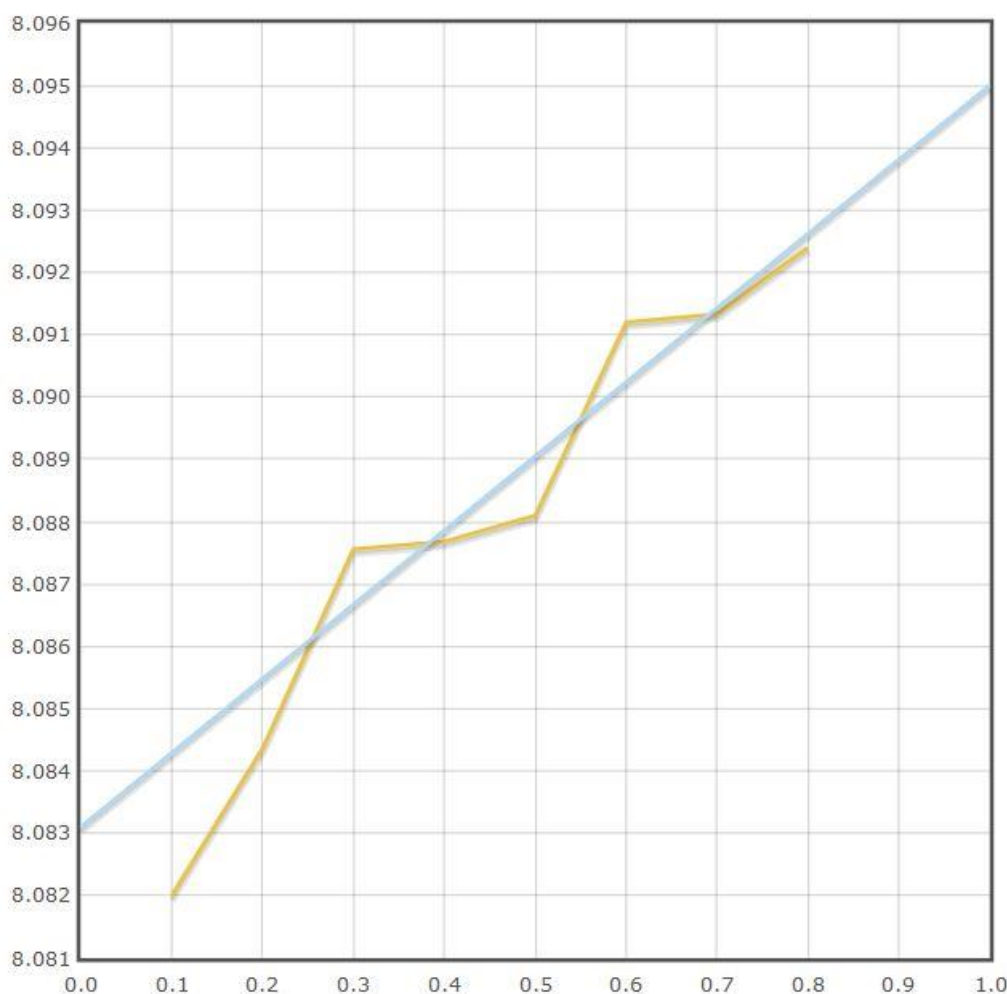
На графиках (рис. 17 и 18) представлены зависимости параметра решётки от степени замещения ионов кобальта (исходя из количества взятых при синтезе веществ).

Значение для прямой серого цвета на графиках, соответствующей



идеальному случаю, были взяты из данных в приложении WinxPow. Исходя из полученных нами графиков для обеих температур видно, что значения параметра решетки соединений при наличии определённой погрешности соответствуют правилу Вегарда.

Выполнение правила Вегарда для образцов после обжига при 900°C (рис.1)



Выполнение правила Вегарда для образцов после обжига при 1200°C (рис.18)

Таким образом, метод механической гомогенизации позволил нам получить образцы, в которых ярко выражена шпинелевая фаза. Недостатком данного метода является выделение ядовитого газа NO_2 , что требует предельной осторожности. Синтез может выполняться только под тягой, что также является определённым ограничением. Преимуществом данного метода является отсутствие дополнительных прекурсоров, которые могут представлять из себя примесную фазу в полученных образцах, а также лёгкость и непродолжительное время синтеза. Для данного метода нам удалось посчитать параметры решёток, которые с небольшим отклонением от линейной зависимости соответствуют правилу Вегарда. Примесная фаза всё же присутствовала в наших образцах (Al_2O_3 , corundum), однако её можно было избежать лишь прокаливанием образцов при более низкой температуре, чем 1200°C градусов (большей, чем при 900°C, ибо при этой температуре не достигается желаемая степень гомогенности).

Заключение

В ходе работы были решены все поставленные задачи. Были получены образцы $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ двумя различными методами: методом химической гомогенизации (соосаждением) и методом механической гомогенизации. Проведенные синтезы и последующий рентгенофазовый анализ позволили определить оптимальный способ получения шпинели выбранного нами состава ($\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$).

Оба метода имеют свои преимущества и недостатки (все они раскрыты при анализе каждого конкретного метода синтеза). Метод механической гомогенизации более прост в исполнении и требует меньше времени, шпинели, полученные этим методом, имеют меньше примесей (как показал рентгенофазовый анализ), и поэтому значения параметра их решётки удовлетворяют правилу Вегарда. С другой стороны, метод соосаждения не требует работы в вытяжном шкафу и наличия источника газа по причине ненадобности горелки, что существенно повышает его доступность. По причине свойства нитратов хорошо разлагаться при нагревании, использование нитратов (вместо сульфатов) нужных нам металлов для синтеза могло бы помочь нам избавиться от примесей в данном конкретном методе. Примесь корундового оксида алюминия при синтезе методом механической гомогенизации вызвана прожигом при слишком большой температуре, что позволяет предположить, что данную примесную фазу можно было бы избежать путём прожига при температуре, средней между 900°C и 1200°C .

По итогам работы мы пришли к выводу, что метод механической гомогенизации по совокупности причин более оптимален для синтеза шпинелей состава $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$.

Использованная литература

1. Вест А. “Химия твердого тела”, 1988г.
2. Чаркин Д. О., Баранов А. И., Бердоносков П. С. “Методическая разработка к практикуму. Начала химического эксперимента”. Москва, 2008 г.
3. М. П. Шаскольская: “Кристаллография” М. “Высшая школа” 1977.
4. Энциклопедия неорганических материалов, т. 2, К., 1977.
5. Отчеты студентов I курса ФНМ по десятинедельному практикуму.
6. Источники сети Интернет.