



Московский государственный университет

им. М. В. Ломоносова

Факультет наук о материалах

Отчет по десятинедельному практикуму
Синтез и исследование шпинелей состава
 $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$ и $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$

Выполнили студенты 1 курса:

Симонова А.А.

Болобаев К.С.

Руководители:

Харченко А. В.

Григорьева А. В.

Ларионов Д. С.

Глазкова Я. С.

Москва, 2019

Содержание

1. Введение	2
2. Литературный обзор	3
2.1. Общая характеристика шпинелей	3
2.2. Характеристика шпинелей состава $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$ и $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$	3
2.3. Рентгенофазовый анализ	4
2.4. Спектроскопия диффузного отражения	5
3. Экспериментальная часть	6
3.1. Методика синтеза	6
3.2. Синтез $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$ ($0 < x < 1$)	7
3.3. Синтез $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$ ($0 < x < 2$)	8
4. Результаты	9
4.1. Рентгенофазовый анализ	9
4.1.1. Анализ результатов РФА для шпинелей состава $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$	9
4.1.2. Анализ результатов РФА для шпинелей состава $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$	11
4.2. Закон Вегарда	13
4.3. Сравнение световых характеристик	14
5. Выводы	18
6. Благодарности	19
7. Список литературы	20

1. Введение

Шпинели получили широкое распространение на производстве и в повседневной жизни. Они имеют высокую твердость (5-8 по минералогической шкале), химическую и термическую устойчивость. Многие из них применяются при производстве огнеупоров, керамики, термоустойчивых красок. Шпинели - основные носители магнитных свойств горных пород. Некоторые разновидности считаются драгоценными камнями.

Для шпинелей характерны высокотемпературные условия образования; они устойчивы к выветриванию, образуют россыпи. Многие минералы применяют также в качестве катализаторов химико-технологических процессов.

Целью нашей работы был синтез шпинелей состава $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$ и $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$ с различными значениями x .

Были поставлены следующие *задачи*:

1. Синтезировать шпинели состава $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$, где $x = \{0,3; 0,5; 0,9\}$, и $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$, где $x = \{0,5; 1,0; 1,5\}$
2. Доказать гомогенность структуры используя метод РФА;
3. Проследить изменение окраски образцов при помощи СДО;
4. Проверить выполнение закона Вегарда;
5. Получить базовые навыки работы в лаборатории и обработки результатов;
6. Оценить пригодность метода гидрокарбонатного соосаждения и дальнейшего спекания для неорганического синтеза.

2. Литературный обзор

2.1. Общая характеристика шпинелей

Шпинели – ионные соединения с общей формулой KK'_2A_4 , где К и К' – различные катионы, а А – халькогенид-анион (степень окисления 2-). Анионы в шпинелях образуют плотнейшую кубическую упаковку.

Катионы, в свою очередь, могут иметь три комбинации зарядов:

- 1) K^{2+} и K'^{3+} (А – тип, анионы – O^{2-} , S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-});
- 2) K^{4+} и K'^{2+} (В – тип, анионы – O^{2-} , S^{2-});
- 3) K^{6+} и K'^{+} (С – тип, анион – O^{2-});

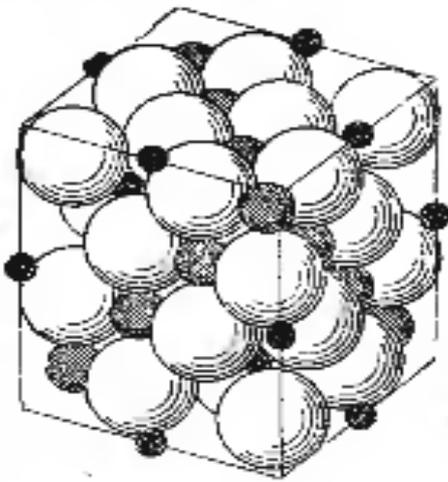


Рис.1. Структура шпинели

белые шарики – ионы кислорода,
серые шарики – ионы в октаэдрических пустотах,
чёрные шарики – ионы в тетраэдрических

По пространственному расположению катионов выделяют три типа шпинелей:

- 1) *нормальные* (К занимает $\frac{1}{8}$ всех тетраэдрических пустот, а К' $\frac{1}{2}$ всех октаэдрических пустот).
- 2) *обращённые* (половина К' занимают $\frac{1}{8}$ всех тетраэдрических пустот, а другая половина К' и все К занимают $\frac{1}{2}$ всех октаэдрических пустот);
- 3) *смешанные* (промежуточное положение между нормальными и обращёнными);

2.2. Характеристики шпинелей состава $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$ и $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$

Оба соединения $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$ и $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$ являются производными от шпинели $ZnAl_2O_4$ путём замены части Zn на Ni (в первом случае) или части Al на Cr (во втором случае). Оба “заместителя” являются хромофорами (т.е. способны определять цвет соединения). Причём, как было выяснено нами в процессе работы, цвет можно изменять, варьируя их содержание.

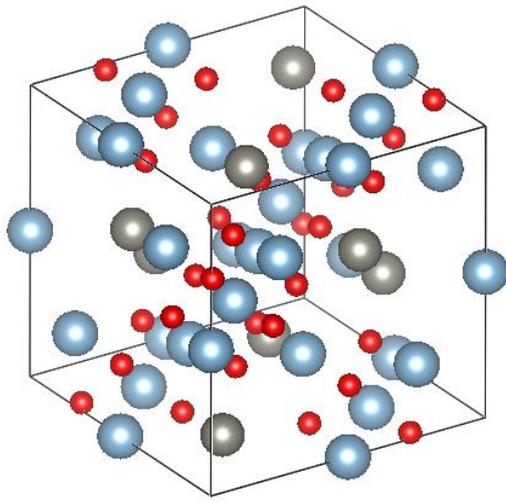


Рис.2.Элементарная ячейка ZnAl₂O₄ (смешанная шпинель)

2.3.Рентгенофазовый анализ

Любое кристаллическое вещество состоит из элементарных ячеек, каждая из которых является параллелепипедом. Значит, её можно “разложить” на три базисных вектора, длины которых колеблются примерно от 10^0 до 10^2 , что соизмеримо с длиной волн рентгеновского излучения $\sim 10^{-2} \div 10^2$. Значит, любую кристаллическую структуру можно рассматривать в первом приближении как дифракционную решетку для этих волн.

Заметим, что каждое вещество имеет свою уникальную дифракционную картину. Это позволяет не только идентифицировать каждое соединение в отдельности, но также и составы различных смесей.

Результат обработки полученной дифракционной картины (рентгенограммы) представляет собой набор пар величин: интенсивности дифрагированного луча (обычно в процентах относительно самой яркой линии) и угла дифракции (угла, дополнительного к углу между падающим и дифрагированным лучами). Такие пары принято называть рефлексами или отражениями.

Рентгенограмму принято изображать в виде графика, выражающего функциональную зависимость интенсивности от угла дифракции ($I = f(2\theta)$).

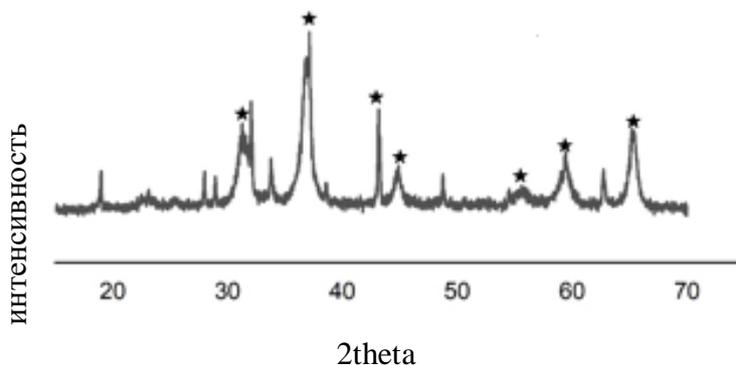


Рис.3.Пример рентгенограммы. Звёздочками отмечены пики, соответствующие соединению ZnAl₂O₄; пики, не отмеченные звёздочкой соответствуют примеси NiO

Для определения межплоскостного расстояния пользуются формулой $d = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$ (следствие из закона Вульфа-Бреггов).

2.4. Спектроскопия диффузного отражения

Метод спектроскопии диффузного отражения (СДО) основан на явлении диффузного отражения в ультрафиолетовой и видимой областях электромагнитного спектра и применяется для исследования поверхности твёрдых веществ. С точки зрения природы и механизма электронных переходов в молекуле принципиальной разницы между этими двумя интервалами длин волн нет. В обоих случаях в энергетических процессах, лежащих в основе этого метода, принимают участие электроны наружных оболочек атомов. Валентные электроны, тем не менее, достаточно прочно удерживаются ядром, и для их возбуждения требуются большие энергии, а, следовательно, и электромагнитное излучение малых длин волн (120–750 нм).

При получении электронных спектров методом СДО измеряется интенсивность монохроматического света, избирательно диффузно отраженного от поверхности твердого вещества.

Отраженный свет – это, в основном, диффузный свет, то есть рассеянный во всех направлениях. Свет не отраженный является поглощенным. Избирательное поглощение светового потока при возбуждении электронной системы поверхности твердого тела снижает его отражательную способность в соответствующем интервале длин волн электромагнитного спектра.

Количественной характеристикой отражающей способности поверхности является коэффициент диффузного отражения R_λ , представляющий соотношение интенсивностей отраженного (I) и падающего (I_0) монохроматического света:

$$R_\lambda = \frac{I}{I_0}$$

Теоретически взаимосвязь концентрации (C) поглощающих частиц и величины R_λ устанавливается уравнением Кубелки-Мунка:

$$F = \frac{(1-R_\lambda)^2}{2R_\lambda} = \varepsilon_\lambda \frac{C}{l}$$

где F - функция Кубелки-Мунка, ε_λ –молярный коэффициент поглощения.

Спектральная кривая поверхности твердого образца может быть представлена, как спектр отражения, то есть в виде функции $R_\lambda = f(\lambda)$.

Однако поскольку считается, что свет, не отраженный от поверхности твердого вещества, является избирательно поглощенным, на практике спектральную кривую чаще выражают через зависимость оптической плотности (поглощения) от длины волны: $A_\lambda = f(\lambda)$, где $A_\lambda = \lg \left(\frac{100}{R_\lambda} \right)$

Спектр поглощения вещества может иметь несколько максимумов, каждый из которых соответствует различным типам электронных переходов вещества.

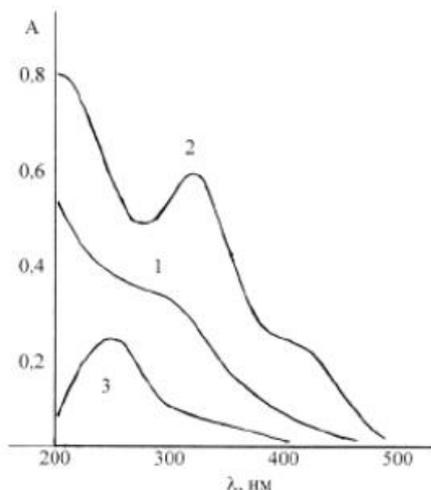


Рис.4. Пример СДО для трёх различных веществ

3. Экспериментальная часть

3.1. Методика синтеза

Первостепенной нашей задачей была гомогенизация прекурсоров. Проанализировав работы предыдущих лет, мы решили, что с механической гомогенизацией мы добьемся меньших успехов чем с химической. Для химической гомогенизации нами было решено использовать *метод гидрокарбонатного соосаждения*. Мы растворяли навески из трех веществ в дистиллированной воде и нагревали до кипения. Далее маленькими порциями мы добавляли туда пищевую соду NaHCO_3 , в результате чего реакция сопровождалась интенсивным вспениванием. Следует заметить, что с каждой новой порцией гидрокарбоната его интенсивность выделения пены падала, а с добавлением последней порции и вовсе прекратилось. По методике количество NaHCO_3 должно было равняться 2 моль на 1 моль двухвалентного катиона, 3 моль на 1 моль трехвалентного катиона и 20% избытка. Так как все образцы были рассчитаны на 0,01 моль двухвалентного катиона и 0,02 моль трехвалентного катиона, то масса добавляемого гидрокарбоната натрия равна $1,2 \cdot 84 \cdot (2 \cdot 0,01 + 3 \cdot 0,02) = 8,064$ грамма.

Затем полученную суспензию мы ставили остывать. В течение 20-30 минут выпадал осадок, который был впоследствии отфильтрован нами с помощью вакуумного фильтра. Далее было произведено повторное промывание для очистки от катионов натрия. Осадок прокаливали на газовой горелке до тех пор, пока не убедились в том, что он больше не уменьшается в объеме, т. е. испарилась вся вода.

Затем мы перетёрли в ступке полученную твёрдую массу, положили в алуновыи тигель и поставили спекаться в печь при температуре 1200°C .

После спекания мы перетёрли в ступке часть вещества и отправили на рентгенофазовый анализ (РФА). Другая часть была спрессована нами в таблетки в приборе, представленном на рисунке 1, и поставлена спекаться в печь на 900°C . Далее она была снова перетерта и отдана на РФА, на спектроскопию диффузного отражения (СДО) и на растровую электронную микроскопию (РЭМ).



Рис.5 (прибор для прессования в таблетки)

3.2. Синтез $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$ ($0 < x < 1$)

Для приготовления этого вещества использовались следующие прекурсоры: $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$. Ниже представлены реакции, протекающие при этом синтезе, а расчеты масс исходных веществ представлены в таблице 1.

Реакции, протекающие в растворе:

- 1) $ZnSO_4 \cdot 7H_2O + 2NaHCO_3 = ZnCO_3 + Na_2SO_4 + 2CO_2 + 8H_2O$
- 2) $2(NH_4)Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O + 6NaHCO_3 = 2Al(OH)_3 + 6CO_2 + 3Na_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 12H_2O$
- 3) $NiSO_4 \cdot 7H_2O + 2NaHCO_3 = NiCO_3 + Na_2SO_4 + 2CO_2 + 8H_2O$

Предполагаемые реакции при упаривании и прокаливании:

- 1) $ZnCO_3 = ZnO + CO_2$
- 2) $2Al(OH)_3 = Al_2O_3 + 3H_2O$
- 3) $NiCO_3 = NiO + CO_2$

Предполагаемые реакции в печи:

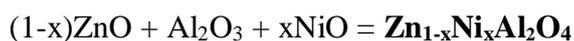


Таблица 1

	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, моль	$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, моль	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$, моль	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, г	$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, г	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$, г
0,3	0,007	0,02	0,003	2,009	9,06	0,843
0,5	0,005	0,02	0,005	1,435	9,06	1,405
0,9	0,001	0,02	0,009	0,287	9,06	2,529

Изначально при смешивании трёх наших прекурсоров в воде образовался светло-зеленый раствор, а после добавления соды и остывания осела светло-зеленая смесь.

После упаривания получался голубовато-зеленый порошок, а в результате спекания в печи мы получали уже вещества различных оттенков зеленого.

3.3. Синтез $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$ ($0 < x < 2$)

Для получения шпинели такого состава в качестве прекурсоров использовались следующие вещества: $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$. Ниже приведены реакции на всех стадиях получения шпинели нужного нам состава, а в таблице 2 приведены расчеты для навесок реагентов.

Реакции, протекающие в растворе:

- 1) $2(NH_4)Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O + 6NaHCO_3 = 2Al(OH)_3 + 6CO_2 + 3Na_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 12H_2O$
- 2) $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O + 2NaHCO_3 = Zn(OH)_2 + 2CO_2 + Na_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$
- 3) $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O + 6NaHCO_3 = 2Cr(OH)_3 + 6CO_2 + 3Na_2SO_4 + 6H_2O$

Предполагаемые реакции при упаривании и прокаливании:

- 1) $2Al(OH)_3 = Al_2O_3 + 3H_2O$
- 2) $Zn(OH)_2 = ZnO + H_2O$
- 3) $2Cr(OH)_3 = Cr_2O_3 + 3H_2O$

Предполагаемые реакции в печи: $ZnO + (1 - \frac{x}{2})Al_2O_3 + \frac{x}{2}Cr_2O_3 = ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$

Таблица 2

	$(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, моль	$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, моль	$Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$, моль	$(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, г	$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, г	$Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$, г
0,5	0,01	0,015	0,0025	2,87	6,795	1,25
1,0	0,01	0,01	0,005	2,87	4,53	2,50
1,5	0,01	0,005	0,0075	2,87	2,265	3,75

Изначально при смешивании этих трёх прекурсоров в воде образовался серо-зеленый раствор, а после добавления соды и остывания осела серо-фиолетовая смесь.

После упаривания получался светло-серый порошок. Из печи мы уже получали вещества различных оттенков коричневого и жёлтого.

4. Результаты

4.1. Рентгенофазовый анализ

Как уже было сказано в литературном обзоре, РФА применяется для идентификации отдельных фаз в смеси на основе дифракционной картины даваемой образцом. Данные, полученные нами через РФА, мы обработаны в программе WinXPow.

4.1.1. Анализ результатов РФА для шпинелей состава $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$

На рисунках 6, 7 и 8 представлены рентгенограммы для шпинелей данного состава. Для всех трех образцов пики совпали с карточкой для шпинели $ZnAl_2O_4$, поэтому можно сделать вывод, что мы получили нужную нам шпинель. Однако во всех образцах также присутствует примесь оксида никеля NiO , что говорит об отсутствии гомогенности структуры данного вещества. Также периодически наблюдаются пики, соответствующие карточке сульфата натрия Na_2SO_4 , а это значит, что после гидрокарбонатного соосаждения мы недостаточно хорошо промыли осадок.

На рисунках 9 и 10 представлены рентгенограммы для шпинелей $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Al_2O_4$ и $Zn_{0.1}Ni_{0.9}Al_2O_4$. Вопреки ожиданиям добиться гомогенности структуры для шпинели у $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Al_2O_4$ примеси никуда ни делись. А для $Zn_{0.1}Ni_{0.9}Al_2O_4$ подходила карточка шпинели $NiAl_2O_4$ и ZnO . Даже после прессования в таблетки нам не удалось получить однофазных образцов.

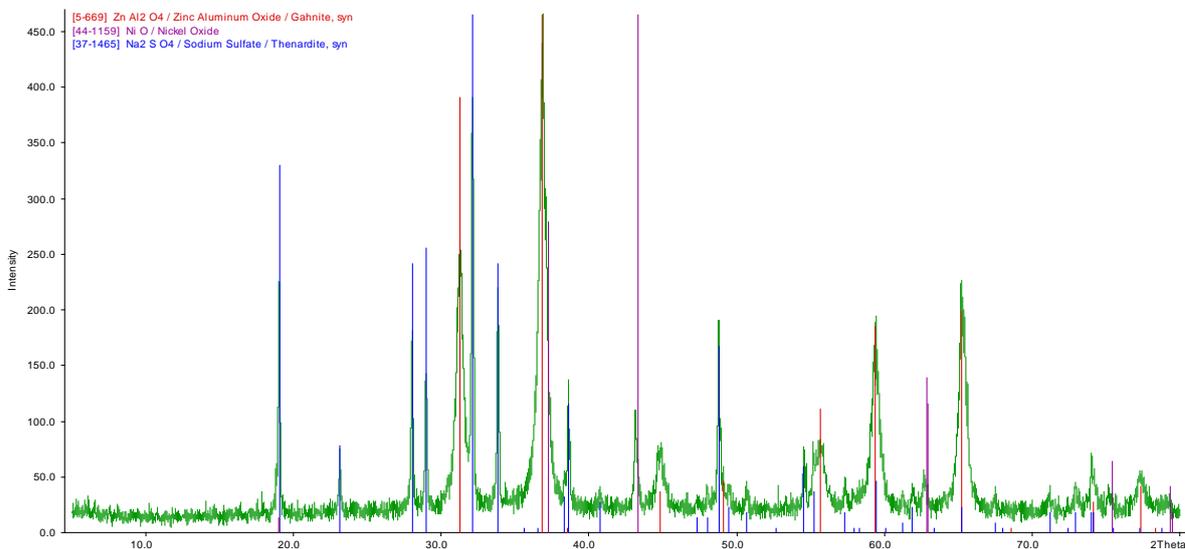


Рис. 6. Рентгенограмма для шпинели состава $Zn_{0.7}Ni_{0.3}Al_2O_4$

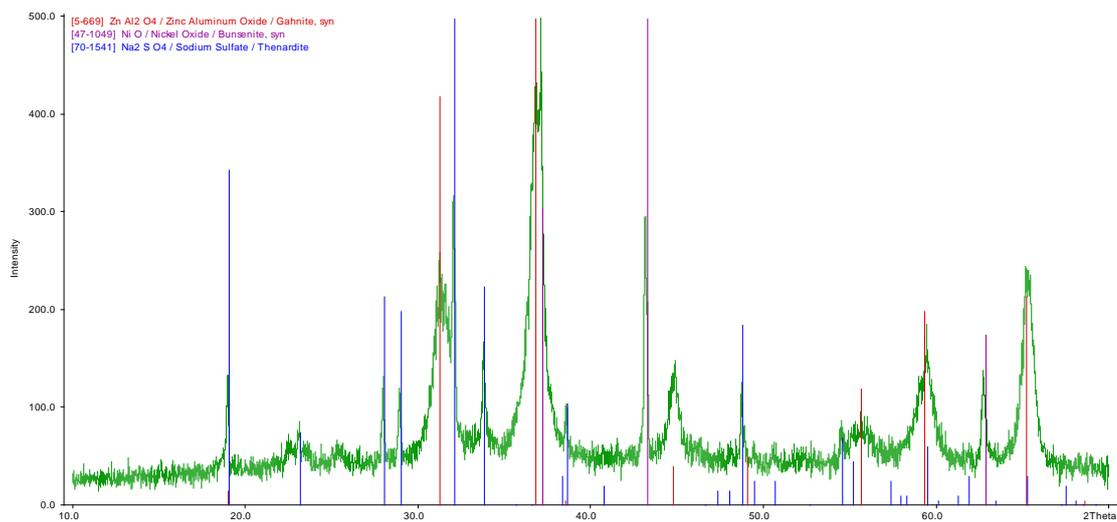


Рис. 7. Рентгенограмма для шпинели состава $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Al_2O_4$

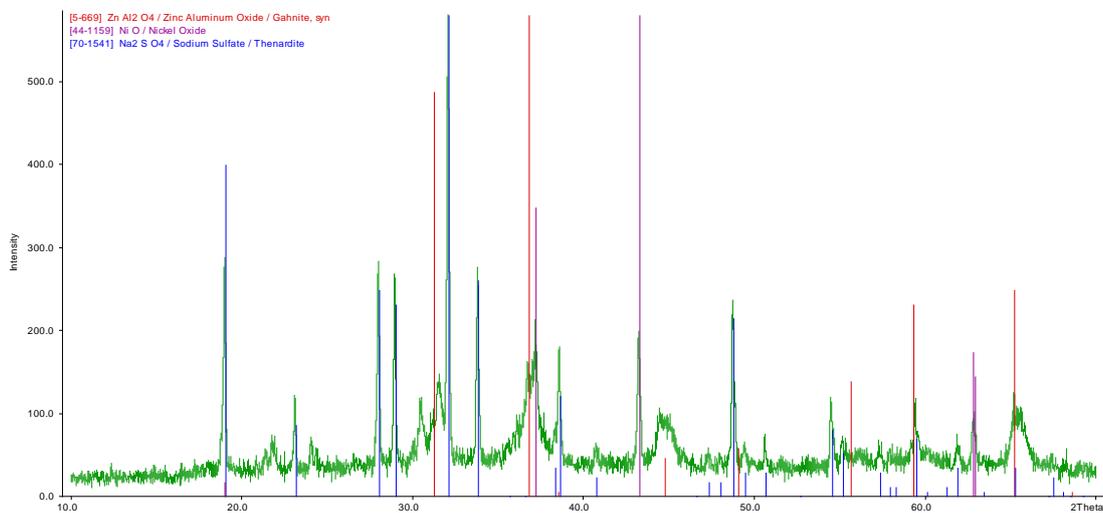


Рис. 8. Рентгенограмма для шпинели состава $Zn_{0.1}Ni_{0.9}Al_2O_4$

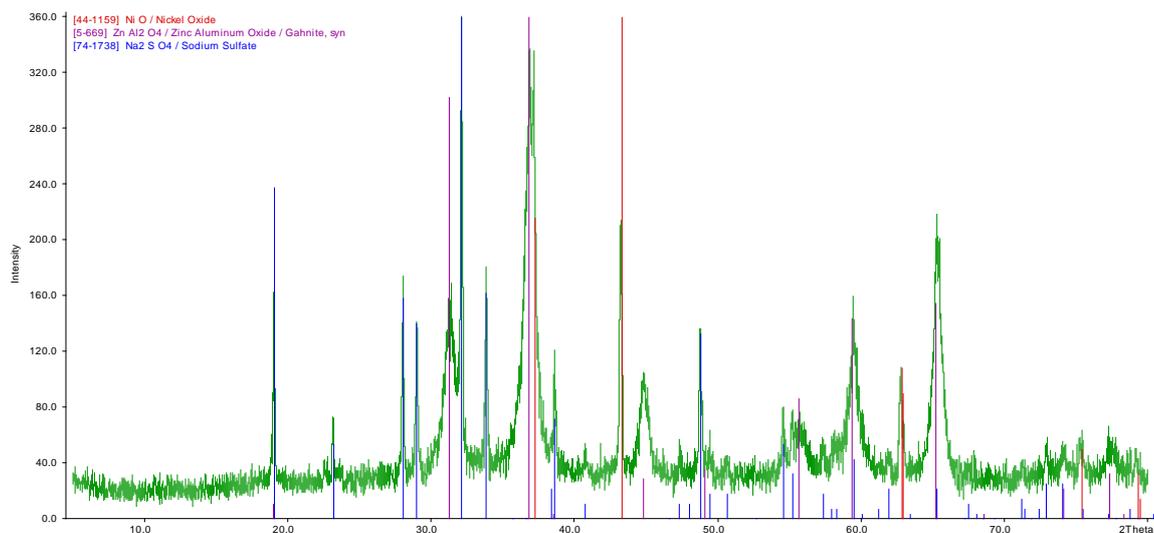


Рис. 9. Рентгенограмма для $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Al_2O_4$, спрессованной в таблетку

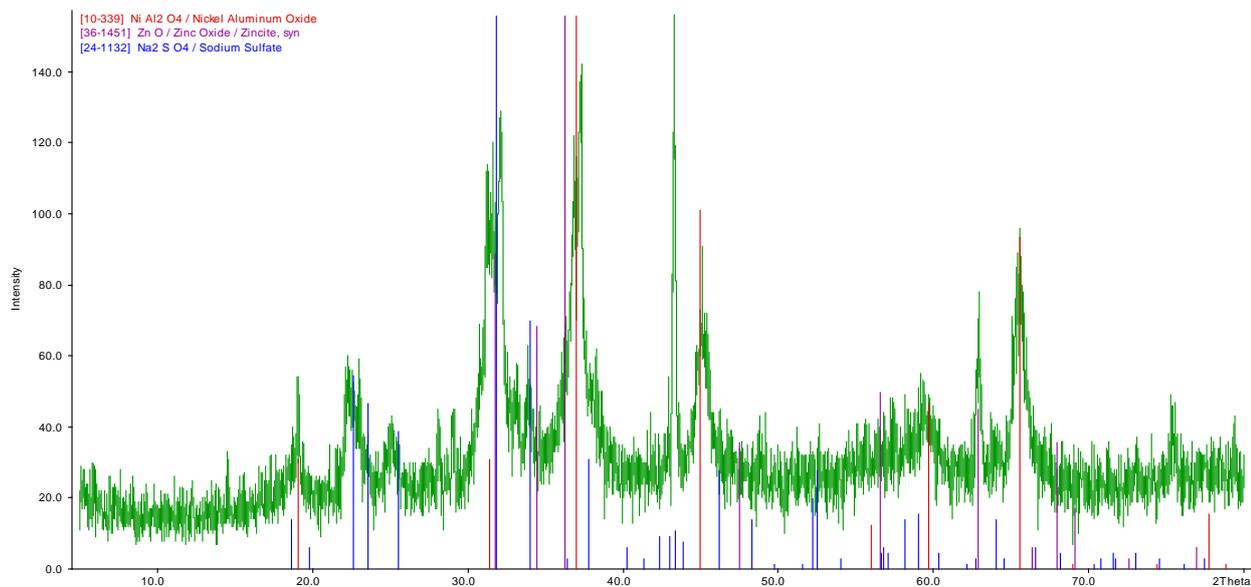


Рис. 10. Рентгенограмма для $Zn_{0.1}Ni_{0.9}Al_2O_4$, спрессованной в таблетку

4.1.2. Анализ результатов РФА для шпинелей состава $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$

Для образца с $x=0.5$ (рисунок 11) подходила карточка $ZnAl_2O_4$, что говорит о том, что был получен образец со структурой шпинели. Однако в образце присутствовали примеси оксида хрома(III) Cr_2O_3 .

Для образца с $x=1$ (рисунок 12) подошла карточка шпинели $ZnCr_2O_4$. Также там присутствовали примеси оксида алюминия Al_2O_3 и оксида цинка ZnO .

В образце с $x=1.5$ (рисунок 13) аналогично образцу с $x=0.5$ присутствуют примеси Cr_2O_3 . Ему также подходит карточка шпинели $ZnAl_2O_4$.

Как и для шпинели состава $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$ во всех образцах присутствует Na_2SO_4 .

Для шпинели $ZnAlCrO_4$ на рисунке 14 представлена ее рентгенограмма после прессования в таблетку. Можно заметить, что у нее исчезли пики, соответствующие ZnO , однако для Al_2O_3 всё осталось “по-старому”. Здесь прессованием мы избавились от одной фазы.

У таблетки $ZnAl_{0.5}Cr_{1.5}O_4$ (рисунок 15) осталась примесь Cr_2O_3 . Гомогенности мы так и не добились.

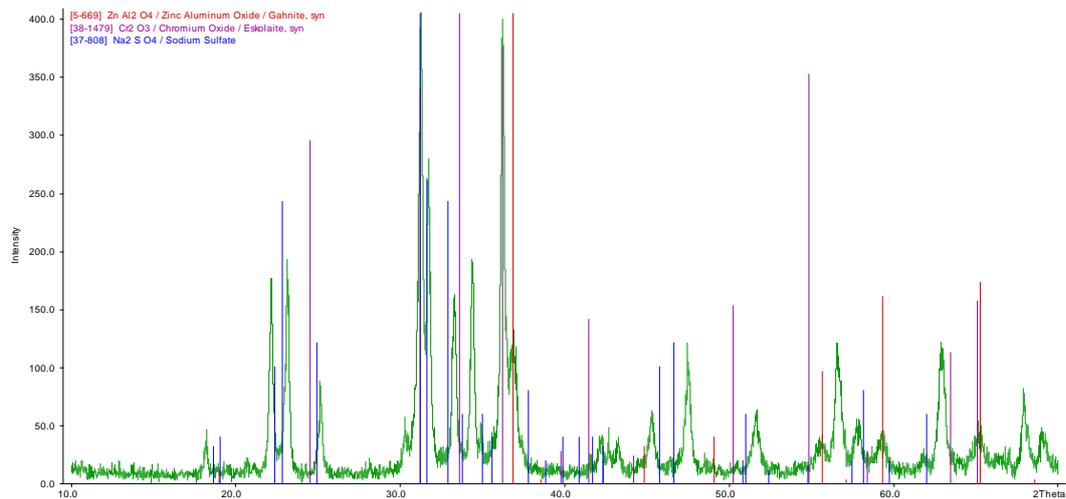


Рис. 11. Рентгенограмма для шпинели состава $ZnAl_{1.5}Cr_{0.5}O_4$

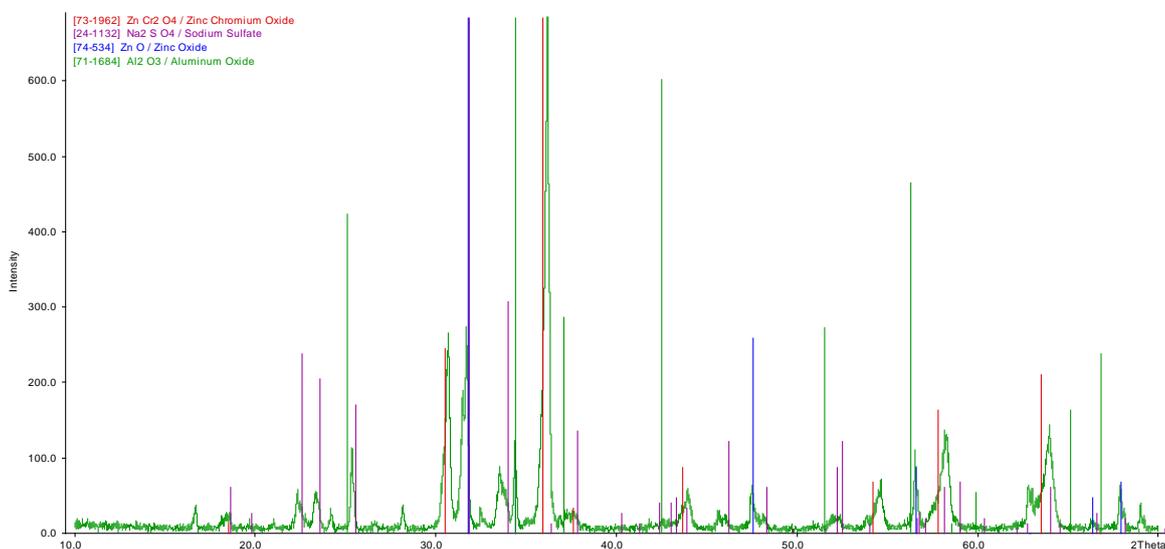


Рис. 12. Рентгенограмма для шпинели состава $ZnAlCrO_4$

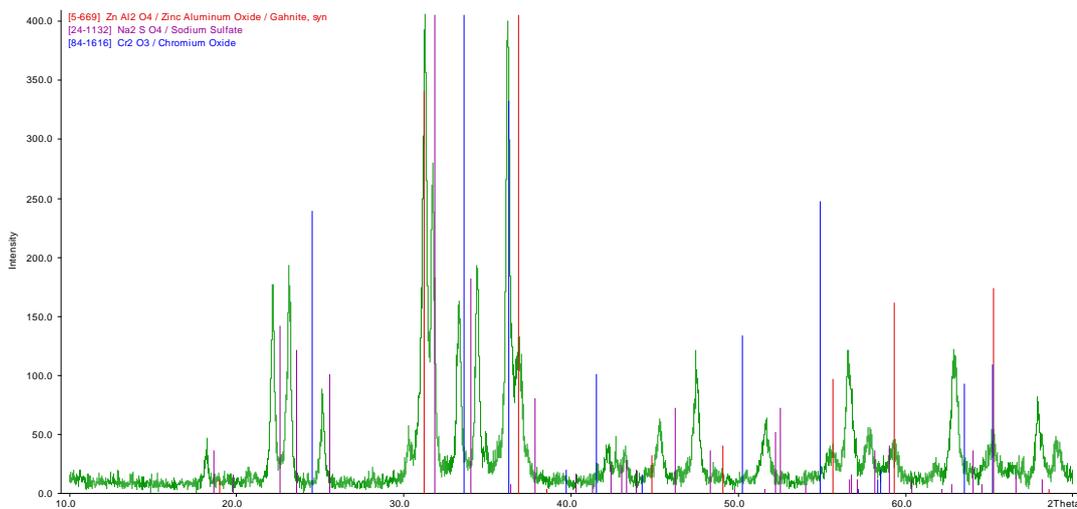


Рис. 13. Рентгенограмма для шпинели состава $ZnAl_{0.5}Cr_{1.5}O_4$

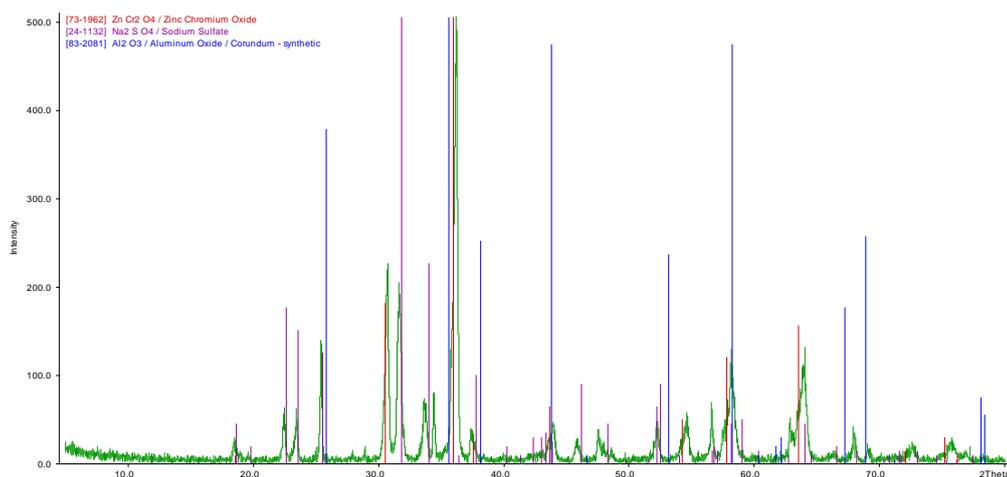


Рис. 14. Рентгенограмма для $ZnAlCrO_4$, спрессованной в таблетку

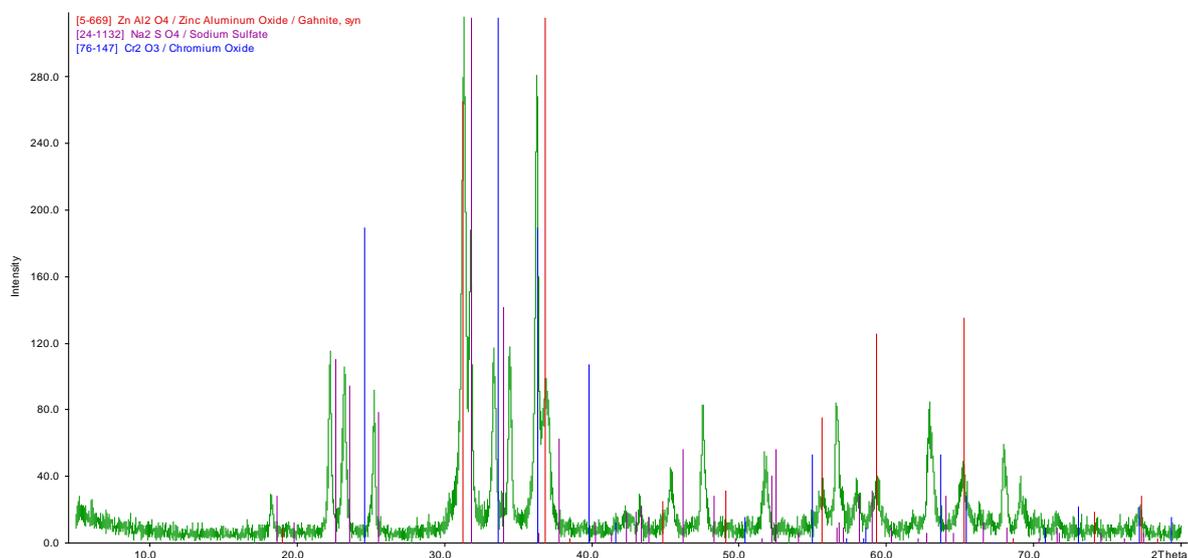


Рис. 15. Рентгенограмма для $ZnAl_{0.5}Cr_{1.5}O_4$, спрессованной в

4.2. Закон Vegarda

Закон Вегарда говорит о том, что зависимость параметра решетки вещества от концентрации его элементов (в частности от доли допирующего компонента в шпинели) линейна. На рисунках 16 и 17 представлены графики зависимости параметра кристаллической решетки от степени замещения ионами никеля и хрома для $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$ и $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$. Данные для шпинелей $ZnAl_2O_4$ и $NiAl_2O_4$ взяты из литературы.

По графикам можно видеть, что для полученных нами шпинелей этот закон выполняется в пределах допустимой погрешности.

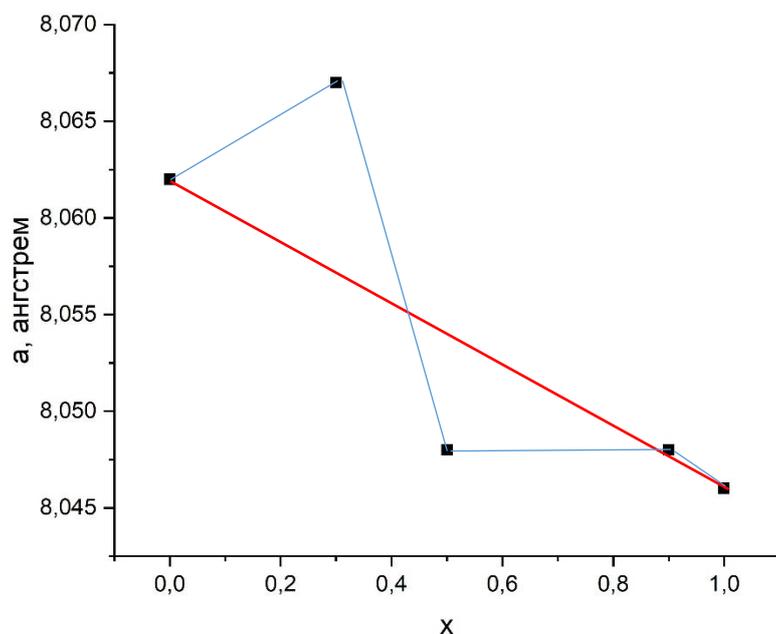


Рис. 16. Зависимость параметра кристаллической решетки от степени замещения

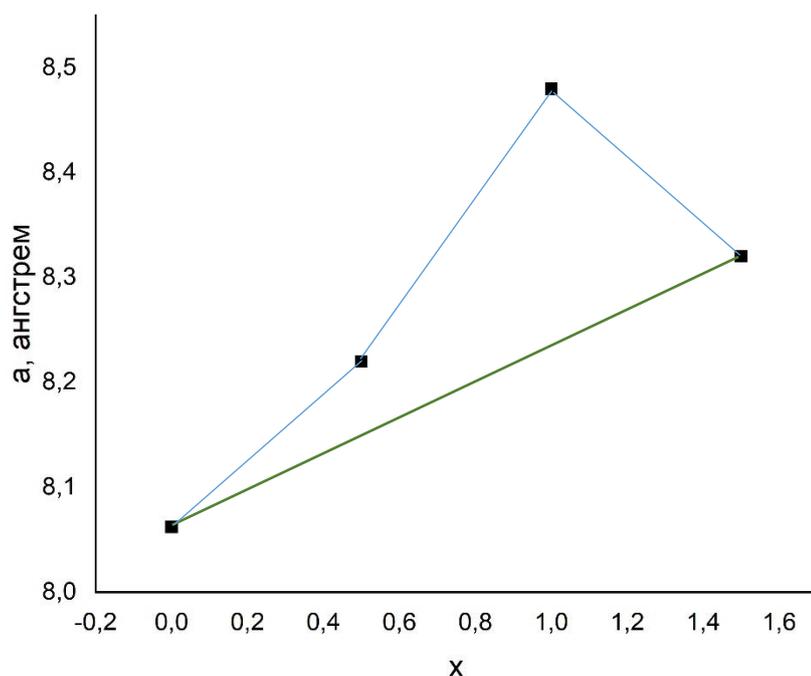


Рис. 17. Зависимость параметра кристаллической решетки от степени замещения

4.3. Сравнение световых характеристик

На рисунке 18 представлены данные спектроскопии диффузного отражения, которая проводилась для шпинелей состава $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$ для $x=0,5$ и $x=0,9$, спрессованных в таблетки. Можно видеть, что данные шпинели интенсивнее всего поглощают свет в фиолетовом, оранжевом и красном спектре. Это означает, что такой материал должен отражать волны жёлтого, зеленого и синего спектра.

На рисунке 19 представлены фотографии порошков трех составов до прессования, после прессования их цвета не поменялись (рисунок 22). Можно заметить, что чем больше в шпинели содержание никеля, тем она зеленее, а в шпинели с небольшим содержанием никеля можно наблюдать коричневые оттенки, что вполне соответствует данным СДО.

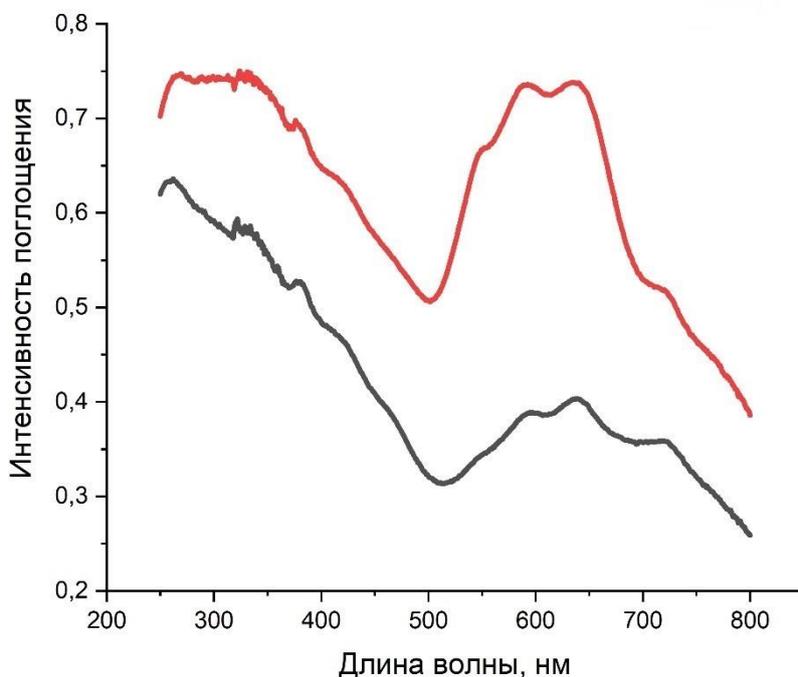


Рис. 18. Черная линия соответствует $x=0,5$, а красная – $x=0,9$



Рис. 19. Слева направо $Zn_{0,1}Ni_{0,9}Al_2O_4$, $Zn_{0,7}Ni_{0,3}Al_2O_4$, $Zn_{0,5}Ni_{0,5}Al_2O_4$

На рисунке 21 представлены данные СДО для таблеток шпинелей состава $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$. Из результатов можем сделать выводы, что $ZnAl_{1,5}Cr_{0,5}O_4$ слабо поглощает свет в видимом спектре излучения, $ZnAlCrO_4$ поглощает свет в фиолетовом, желтом и красном спектре, то есть отражает фиолетовый, синий и желтый цвет. $ZnAl_{0,5}Cr_{1,5}O_4$ сильнее всего поглощает в фиолетовом спектре, значит должен отражать жёлтый.

На рисунке 20 представлены фото порошков всех полученных составов, после прессования их цвета не поменялись (рисунок 22). Их “расцветка” соответствуют данным спектроскопии.

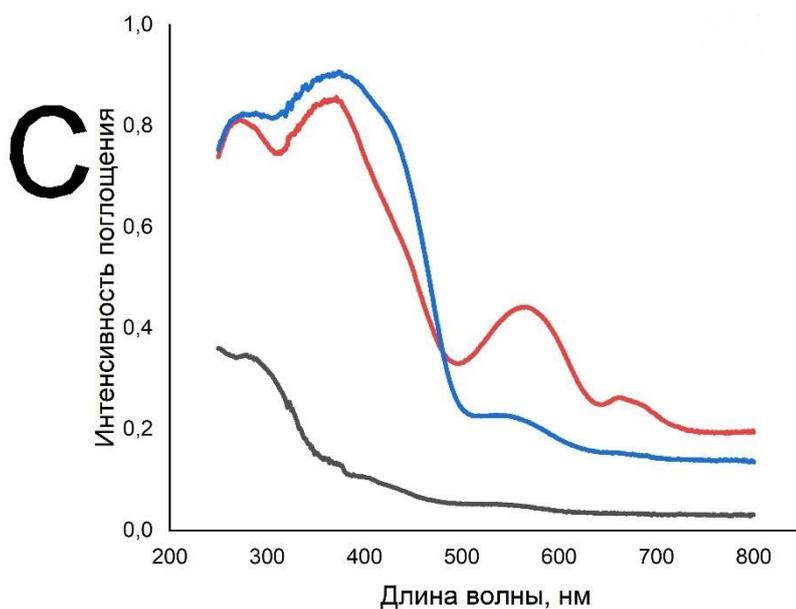


Рис.20. Чёрной линии соответствует $x=0,5$, красной – $x=1,0$, синей – $x=1,5$



Рис. 21. (Слева направо $ZnAlCrO_4$, $ZnAl_{1,5}Cr_{0,5}$, $ZnAl_{0,5}Cr_{1,5}O_4$)



Рис. 22

(Таблетки шпинелей после спекания.
Верхний ряд – шпинели состава $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$ слева направо $x=0.5; 1; 1.5$, нижний ряд - $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$ слева направо $x=0.3; 0.5; 0.9$)

5. Выводы

- Были получены замещённые шпинели состава $Zn_{1-x}Ni_xAl_2O_4$ и $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$;
- Доказана негомогенность структуры методом РФА;
- Удалось установить зависимость параметра решётки от содержания допирующего компонента;
- Получилось установить зависимость цвета образца от степени замещения никелем/хромом;
- При использовании метода гидрокарбонатного соосаждения для химической гомогенизации прекурсоров следует промывать осадок больше двух раз, чтобы окончательно очистить его от катионов натрия
- Получены навыки работы в лаборатории;
- Приобретены навыки работы с WinXPOW для обработки данных РФА.

6.Благодарности:

- ❖ *Харченко Андрею Васильевичу и Ларионову Дмитрию Сергеевичу* за дачу ценных указаний
- ❖ *Насриддинову А. Ф.* за помощь в освоении работы с лабораторным оборудованием и обработке данных СДО
- ❖ *Козлову Д. А. и Тихоновой С. А.* за помощь в приобретении навыков работы в WinXPow

7.Список литературы

- 1) “Неорганическая химия” под ред. Ю.Д.Третьякова. М.: Академия, 2008.
- 2) Д.О.Чаркин, А.И.Баранов, П.С.Бердоносков “Начала химического эксперимента”. М, 2008.
- 3) Ю.Д.Третьяков, В.И.Путляев. “Введение в химию твердофазных материалов”. М.: МГУ и “Наука”, 2006.
- 4) Аносов В.Я., Погодин С.А. “Основные начала физико-химического анализа”, М.: Химия, 1947.
- 5) Ф.Я.Галахов “Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник”. Л.:Наука, 1985.
- 6) Л.М.Ковба, В.К.Трунов “Рентгенофазовый анализ”. М.: МГУ, 1976.
- 7) А.П. Нечипоренко, С.М. Орехова, Л.В. Плотникова “Специализированный практикум по физико-химическим методам анализа”. СПб.: ИТМО.