НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2019, том 55, № 2, с. 202–207

УДК 539.183.3:546.28

РЕНТГЕНОВСКОЕ ФОТОЭЛЕКТРОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИЛИКАТНОГО СТЕКЛА С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

© 2019 г. А. Ю. Тетерин[1], Ю. А. Тетерин[1], К. Ю. Маслаков[2], Э. Н. Муравьев[3], В. Ф. Солинов[3], М. Е. Кустов[3, *], И. Н. Горина[4]

[1]*НИЦ "Курчатовский институт", Россия, 123182 Москва, пл. Курчатова, 1*

[2]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Россия, 119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3*

[3]*АО "Научно-исследовательский институт технического стекла им. В.Ф. Солинова", Россия, 117218 Москва, ул. Кржижановского, 29, корп. 5*

[4]*ОАО "Саратовский институт стекла", Россия, 410041 Саратов, Московское ш., 2*

**e-mail: gigaset2009@gmail.com*

Поступила в редакцию 19.02.2018 г.

На основе характеристик рентгеновских фотоэлектронных спектров валентных и остовных электронов из диапазона энергий связи от 0 до 1000 эВ определен количественный элементный состав поверхности образцов силикатных стекол, содержащих Si, Al, Na, K, Ca, Mg, Fe, S, O, C, поверхность которых модифицирована различным образом. Определена степень окисления ионов в этих стеклах, которая, как и предполагалось, соответствует Si^{4+}, Al^{3+}, Na^{+}, K^{+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}. Показано, что при химической модификации поверхности стекла наибольшие изменения наблюдаются для калия и натрия, их концентрация значительно понижается по сравнению с соответствующими величинами для исходного стекла.

Ключевые слова: силикатное стекло, элементный состав и структура поверхности, РФЭС

DOI: 10.1134/S0002337X19020131

ВВЕДЕНИЕ

Неорганические стекла относятся к структурно неупорядоченным материалам. Структурными единицами неорганических стекол являются анионы, а не нейтральные молекулы. Стекла имеют разветвленную пространственно сшитую структуру с высокой степенью полимеризации. Несмотря на широкое изучение стеклообразного состояния, существующие структурные модели неорганических стекол носят в значительной степени качественный характер. Для определения количественных критериев необходима информация о составе и строении структурных единиц и степени их связности. Силикатные стекла составляют важнейший класс неорганических стекол. Поэтому знание структуры силикатных стекол актуально для целенаправленного синтеза материалов с заданными свойствами [1]. Особый интерес представляют тонкие силикатные пленки и тонкие слои, которые создаются на поверхности массивных стекол в результате химических превращений. Такие превращения лежат в основе методов модификации поверхности и получения тонких пленок [1].

В настоящей работе методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (**РФЭС**) изучены элементный состав и зарядовое состояние ионов поверхности образцов силикатных стекол.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для экспериментов использовано флоат-стекло марки М1 ГОСТ 111-2014 "Стекло листовое бесцветное", типовой состав стекла (мас. %): SiO_2 – 71.5–72.8, Al_2O_3 – 1.0–1.4, CaO – 8.6–8.9, MgO – 3.4–4.0, Na_2O – 13.4–14.0, K_2O – 0.5, F_2O_3 – 0.04–0.1, SO_3 – 0.2–0.4.

Для низкотемпературной модификации поверхности листового силикатного стекла был выбран водный раствор КХП-25, представляющий собой композицию из полиэтиленгликоля $HO–CH_2–(CH_2–O–CH_2)_n–CH_2–OH$, этилцеллозольва $C_2H_5–O–CH_2–CH_2–OH$, бутилцеллозольва $C_4H_7–O–CH_2–CH_2–OH$ и ПАВ. Данный реагент был нанесен на поверхность образцов стекла при температуре 200°C (образец 1) и при температуре 80°C (образец 2).

Для высокотемпературной модификации был выбран водный раствор сульфата аммония $(NH_4)_2SO_4$, который был нанесен на поверхность образца стекла при температуре 400°C (образец 3).

Перед нанесением модифицирующих реагентов образцы стекла промывали проточной водой, затем дистиллированной водой, высушивали салфеткой и протирали этиловым спиртом.

Водные растворы реагентов наносили на поверхность стекла аэрозольным распылением. Температуру обработки осуществляли в электропечи СНОЛ 10/11.

РФЭС изученных образцов были получены на электростатическом спектрометре MK II VG Scientific с использованием AlK_α-рентгеновского излучения в вакууме 1.3×10^{-7} Па при комнатной температуре. Разрешение спектрометра, измеренное как ширина на полувысоте линии Au4$f_{7/2}$-электронов, было 1.2 эВ. Величины энергий связи электронов E_b в работе приведены относительно энергии связи C1s-электронов углеводородов на поверхности образцов, принятой равной 285.0 эВ. Ошибки при измерении энергий связи и ширины линий электронов равны 0.1 эВ, а при измерении относительных интенсивностей – 10%. В табл. 1 величины ширины Г линий на их полувысоте приведены по отношению к величине Г(C1s) = 1.3 эВ для того, чтобы сравнивать их с данными других исследований. Для получения РФЭС образцы были приготовлены в виде пластин (10 × 10 × 1.0 мм). Поверхность образцов была также изучена после ее обработки ионами Ar^+ в течение 6 мин при плотности тока пушки j = 70 мкА/см^2 и напряжении U = 3 кВ. В этом случае скорость травления для SiO_2 равна v ~ 35 Å/мин. В результате травление происходило на глубину ~200 Å.

Для всех образцов выполнен элементный количественный анализ, основанный на том, что интенсивность спектральных линий пропорциональна концентрации ионов в исследуемом образце. В данном случае такой анализ проводился с использованием соотношения: $n_i/n_j = (S_i/S_j)(k_j/k_i)$, где n_i/n_j – относительная концентрация изучаемых атомов, S_i/S_j – относительная интенсивность (площадь) линий электронов внутренних оболочек этих атомов, k_j/k_i – экспериментальный относительный коэффициент чувствительности. В настоящей работе для таких коэффициентов по отношению к углероду использовались следующие значения: 1.00 (C1s), 2.64 (O1s), 4.2 (Ca2$p_{3/2}$), 6.32 (Ca2p), 1.08 (Si2p), 1.04 (Si2s), 0.74 (Al2p), 9.2 (Na1s), 0.52 (Na2s), 4.96 (K2p), 3.32 (K2$p_{3/2}$), 0.48 (Mg2p), 14.0 (Mg1s), 8.00 (Fe2$p_{3/2}$), 1.04 (Fe3p), 2.16 (S2p) [2]. При интерпретации РФЭС изученных образцов использовались характеристики спектров для SiO_2, Al_2O_3, MgO, K_2O, Na_2O, $CaMgSi_2O_6$ [3], а также CaO и $CaCO_3$ [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Предположительная структура стекол. Покрытия нанесены на поверхность образцов бесцветного флоат-стекла. Химический состав верхней и нижней поверхностей данного стекла приведен в табл. 2. Измерения проведены на приборе VRA-20.

В процессе исследований нами выявлено, что глубина модифицированного слоя образцов стекла (образцы 1, 2) реагентом КХЛ-25 составляет 0.5–0.7 мкм в зависимости от температуры его нанесения. Образованная пленка на поверхности данных образцов стекла представляет собой гидроксильные группы углеводородов.

Глубина слоя стекла, модифицированного водным реагентом $(NH_4)_2SO_4$, составляет 4.5 мкм. При воздействии на стекло сульфата аммония механизм процесса может быть описан следующими уравнениями:

$$(NH_4)_2SO_4 \Leftrightarrow 2NH_3 + H_2O + SO_3, \quad (1)$$

$$2(\equiv SiONa) + H_2O + SO_3 \rightarrow \rightarrow 2(\equiv SiOH\equiv) + Na_2SO_4. \quad (2)$$

При температуре 400°C часть ионов аммония NH_4^+, не успевших разложиться до NH_3, участвует в процессе ионного обмена с ионами Na^+ и взаимодействует с силоксановыми связями поверхности, встраиваясь в кремнекислородный каркас в виде $\equiv SiO^-NH_4^+$. При этом образуется обесщелоченный приповерхностный слой стекла, повышающий его химическую стойкость.

Высокая химическая стойкость модифицированной поверхности данного стекла обусловлена не только снижением концентрации ионов Na^+ в приповерхностном слое стекла, но и диффузий в него протонов H^+ [5].

Рентгеновские фотоэлектронные спектры. В РФЭС изученных образцов стекол в диапазоне энергий связи электронов от 0 до 1300 эВ наблюдаются линии, относящиеся к элементам, входящим в образцы рассматриваемых стекол. Этот энергетический диапазон может быть условно разделен на три части [6]: а) от 0 до 15 эВ – область электронов внешних валентных молекулярных орбиталей (**МО**); б) от 15 до 40 эВ – область электронов внутренних валентных МО; в) от 50 эВ и более – область остовных электронов, принимающих слабое участие в образовании остовных МО, что практически не учитывается при обсуждении РФЭС. Однако в этой области может эффективно возникать структура, связанная со спин-орбитальным взаимодействием с величиной расщепления ΔE_{sl}, с мультиплетным расщеплением ΔE_{ms}, с многоэлектронным возбуждением ΔE_{sat}, динамическим эффектом и др. [6]. Поскольку параметры структуры спектров характе-

Таблица 1. Энергии связи электронов различных оболочек атомов в исследуемых образцах стекол

Образец	E_b, эВ							
	Si2*p*	Al2*p*	Na1*s* Na2*s*	K2$p_{3/2}$	Ca2$p_{3/2}$	Mg2$p_{3/2}$	O1*s*	C1*s*
0а	103.2	74.8	1072.4	294.0	348.0	50.5	532.6	285.0 286.8 288.8
0б	103.3	74.9	1072.4	294.2	348.0	51.2	532.7	285.0
Ar^+ 6 мин								
1а	103.3	74.8	1072.3		347.5		532.7	285.0 286.8 288.9
1б	103.6	74.8	1073.0		348.2	51.1	532.7	285.0
Ar^+ 6 мин								
2а	103.3	74.9	1072.4		347.5	50.8	532.7	285.0 286.8 288.8
2б	103.2	74.9	1073.0		348.2	51.1	532.8	285.0
Ar^+ 6 мин								
3а	103.1	74.7	1072.2	293.5	347.8	50.8	532.6	285.0 286.7 288.7
3б	103.1	74.9	1073.0		348.2	50.9	532.7	285.0
Ar^+ 6 мин								
SiO_2 кварц*	103.3							285.0
γ-Al_2O_3*		74.1					532.0	284.8
Al_2O_3* корунд		75.0						285.0
MgO*						51.6		
CaO**					346.0			285.0
$CaCO_3$**					347.3			285.0
$CaMgSi_2O_6$*						50.7		
K_2O*				294.9				
Na_2O*			1072.5					

* Данные [3].
** Данные [4].

Таблица 2. Химический состав поверхности силикатного стекла

Поверхность стекла	Содержание, мас. %							
	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	SO_3
Верхняя	71.43	1.1	13.50	0.27	8.69	4.0	0.042	0.32
Нижняя	72.49	1.09	13.44	0.27	8.74	3.6	0.042	0.35

ризуют различные свойства соединений, то они используются при исследованиях в совокупности с такими традиционными характеристиками, как энергии связи электронов, величины химических сдвигов уровней и разности между ними, а также интенсивности спектральных линий [3, 6]. Для простоты обсуждения в дальнейшем будут использоваться как молекулярные, так и атомные термины и обозначения.

Из сравнения соответствующих величин интенсивностей линий обзорных спектров, например, следует, что после обработки поверхности

исходного образца стекла (образец 0б) ионами Ar^+ содержание углерода и натрия существенно уменьшилось, а содержание кальция заметно увеличилось.

Спектры валентных электронов (от 0 до 40 эВ). В низкоэнергетической области спектров изученных образцов стекол наблюдается структура электронов ВМО (0–15 эВ), связанная в основном с внешними валентными Si3*p*-, 3*s*-, Al3*p*-, 3*s*-, Na3*s*-, K4*s*-, Mg3*s*-, Ca4*s*- и O2*p*- электронами, а также структура электронов ВВМО в диапазоне энергий связи от 15 до 40 эВ, обусловленная Na2*p*-, K3*s*-, 3*p*-, Ca3*s*, 3*p*- и O2*s*-электронами. Наиболее явно наблюдаются максимумы в области энергий связи K3*p*-, O2*s*-, Ca3*p*-, Na2*p*- и K3*s*-электронов при 18.7, 26.4, 27.2, 32.0 и 35.2 эВ соответственно. В действительности в области электронов ВВМО наблюдаются не отдельные линии, а зоны ВВМО. К сожалению, на основании анализа структуры этих спектров можно провести только качественный элементный анализ, поскольку рассматриваемые спектры представляют собой не отдельные атомные линии, а системы молекулярных орбиталей. Отметим, что в спектрах этой области в основном присутствуют только линии, характерные для рассматриваемых образцов стекол. Небольшие максимумы при 13 эВ, видимо, связаны с присутствием на поверхности примеси CO_3^{2-}-групп, структура которых наблюдается и в спектрах C1*s*-электронов примесных углеводородов на поверхности не обработанных ионами Ar^+ образцов. После такой обработки поверхности стекол линии K3*p*-, Na2*p*- и K3*s*-электронов практически исчезают и также уменьшается интенсивность полосы электронов ВМО при 13 эВ. При этом в спектре C1*s*-электронов исчезает линия при 288.8 эВ, связанная с C1*s*-электронами группы –COOH (см. табл. 1).

Спектры остовных электронов (от 40 до ~1000 эВ). При проведении элементного количественного анализа образцов методом РФЭС обычно используются наиболее интенсивные линии входящих в них элементов [2–4, 6, 7]. Однако важными характеристиками для определения степени окисления переходных элементов M3*d*, Ln4*f* и An5*f* (M – металл, Ln – лантаноид, An – актиноид) являются также и параметры тонкой структуры линий. Например, величина мультиплетного расщепления ΔE_{ms} линий M3*s*- и Ln4*s*-электронов пропорциональна числу неспаренных M3*d*- и Ln4*f*-электронов в ионах металлов, что позволяет однозначно определить их степень окисления, а структура shake up сателлитов Ln3*d*-электронов – степень окисления иона и ионный характер связи [3, 6].

В случае рассматриваемых образцов стекол (образцы 0–3) для исследования были выбраны линии Si2*s*-, 2*p*-, Al2*p*-, Na1*s*-, 2*s*-, 2*p*-, K2*p*-, 3*p*-, Ca3*s*-, 2*p*-, Mg1*s*-, 2*p*-, C1*s*- и O1*s*-электронов (см. табл. 1). К сожалению, из-за малой интенсивности линий S2*p*- и Fe2*p*-электронов не удалось получить их надежные спектры. На основании этого можно предположить, что содержание этих элементов в образцах менее 1 мас. %. Если происходит перекрывание спектров различных элементов, как в случае линий Ca3*p*- и O2*s*-электронов, то можно использовать другие линии, которые более индивидуальны, как, например, линия Ca2$p_{3/2}$-электронов. Несмотря на то что спектр Si2*p*-электронов состоит из дублета, обусловленного спин-орбитальным взаимодействием с величиной расщепления ΔE_{sl} = 0.6 эВ, в спектре линия этих электронов, как и Si2*s*-электронов, одиночная. Это связано с ограниченным разрешением используемого спектрометра. Спектр Ca2*p*-электронов наблюдается в виде дублета с величиной расщепления ΔE_{sl} = 3.5 эВ. Однако наблюдаемый спектр усложняется тем, что на компоненту Ca2$p_{1/2}$-электронов накладывается спектр Mg KL_1L_{23} оже-электронов. Несмотря на это, площадь линии Ca2$p_{3/2}$-электронов может быть корректно определена. Спектры Al2*p*-электронов с ΔE_{sl} = 0.4 эВ, Na2*s*-, Mg2*p*-электронов с ΔE_{sl} = 0.4 эВ и Ca3*s*-электронов наблюдаются в виде одиночных линий небольшой интенсивности. После обработки ионами Ar^+ образца исходного стекла линия Na2*s*-электронов исчезает, а появляется линия Ca3*s*-электронов. При этом одиночная линия Na1*s*-электронов наблюдается с заметной интенсивностью при E_b = 1072.4 эВ и E_b =1073.0 эВ для необработанного и обработанного ионами Ar^+ образцов исходного стекла соответственно. К сожалению, использование слабоинтенсивных линий при проведении элементного количественного анализа приводит к увеличению ошибки измерения. Поэтому при проведении такого анализа в настоящей работе использовались наиболее интенсивные линии Si2*p*-, Si2*s*-, Na1*s*-, K2$p_{3/2}$-, Ca2$p_{3/2}$-, Mg1*s*-, O1*s*- и C1*s*-электронов (табл. 1).

Спектры C1*s*-электронов изученных образцов имеют сложную структуру. В спектре исходного образца стекла (образец 0) кроме основной линии, связанной с насыщенными углеводородами на его поверхности, наблюдаются дополнительные линии при 286.8 и 288.8 эВ (табл. 1). Эти линии связаны с углеродом как карбонильной группы (=C=O, E_b = 286.8 эВ), так и карбоксильной группы (–COOH, E_b = 288.8 эВ). Такие углеводороды на поверхности, видимо, адсорбировались после промывки поверхности образцов ацетоном [$(CH_3)_2CO$] и о-ксилолом [$(CH_3)_2C_6H_4$]. Действительно, после обработки поверхности образцов ионами Ar^+ эти линии практически исчезают (табл. 1).

Количественный элементный анализ. На основании интенсивностей (площадей) линий с учетом экспериментальных коэффициентов чувствительности [2] был определен атомный состав поверхности изученных образцов стекла относительно атомов кремния:

$Si_{1.00}Al_{0.04}Na_{0.18}K_{0.06}Ca_{0.03}Mg_{0.12}O_{3.06}C_{0.75+0.36+0.14}$ (0а)

$Si_{1.00}Al_{0.04}Na_{0.02}K_{0.02}Ca_{0.11}Mg_{0.06}O_{2.83}C_{0.10}$ (0б Ar^+ 6 мин)

$Si_{1.00}Al_{0.04}Na_{0.18}Ca_{0.03}O_{2.77}C_{0.46+0.20+0.05}$ (1а)

$Si_{1.00}Al_{0.03}Na_{0.13}Ca_{0.08}Mg_{0.06}O_{2.40}C_{0.04}$ (1б Ar^+ 6 мин)

$Si_{1.00}Al_{0.05}Na_{0.18}Ca_{0.04}Mg_{0.01}O_{2.66}C_{0.50+0.16+0.06}$ (2а)

$Si_{1.00}Al_{0.04}Na_{0.16}Ca_{0.11}Mg_{0.06}O_{2.56}C_{0.11}$ (2б Ar^+ 6 мин)

$Si_{1.00}Al_{0.06}Na_{0.17}K_{0.03}Ca_{0.01}Mg_{0.01}O_{2.94}C_{0.47+0.16+0.05}$ (3а)

$Si_{1.00}Al_{0.02}Na_{0.11}K_{0.00}Ca_{0.03}Mg_{0.01}O_{2.54}C_{0.05}$ (3б Ar^+ 6 мин)

Из этих данных следует, что на поверхности исходного стекла концентрация ионов железа и серы не превышает 1 мас. %. Травление поверхности исходного образца стекла (образец 0а) ионами Ar^+ на глубину ~200 Å приводит к уменьшению относительной концентрации натрия, калия, кислорода и углерода (0б Ar^+ 6 мин). При этом концентрация алюминия не изменяется, а концентрация кальция увеличивается. На поверхности образца 1а отсутствует калий. После травления ионами аргона концентрация магния и кальция увеличивается, а натрия, кислорода и углерода уменьшается (1б Ar^+ 6 мин). Аналогичная ситуация практически наблюдается и для образца 2а. На поверхности образца 3а наблюдается небольшая концентрация кальция и магния. После травления концентрация натрия, калия, кислорода и углерода значительно уменьшается, а концентрация кальция существенно растет.

При химической модификации поверхности стекла наибольшие изменения наблюдаются для калия и натрия, их концентрация значительно понижается по сравнению с соответствующими величинами для исходного стекла. Наибольшие изменения наблюдаются для образца 3а.

Степень окисления кремния в изученных образцах стекла близка соответствующей величине кремния в кварце (табл. 1). Для алюминия степень окисления по величине близка соответствующему значению для ионов алюминия в корунде.

Определение длин связи элемент–кислород. Спектр O1*s*-электронов практически всех изученных образцов состоит из одной линии при $E_b = 532.7$ эВ. С учетом уравнения [4]

$$E_b\,(\text{эВ}) = 2.27R_{\text{Э–O}}^{-1}\ \left(\text{нм}^{-1}\right) + 519.4, \qquad (3)$$

откуда

$$R_{\text{Э–O}}\,(\text{нм}) = 2.27(E_b - 519.4)^{-1}, \qquad (4)$$

на основании величин энергий связи O1*s*-электронов можно только оценить величину средней длины связи элемент–кислород $R_{\text{Э–O}}$(нм) в изученных образцах стекол. Эта величина равна 0.171 нм, что больше значения для кварца, равного 0.157 нм [8]. Полученная из оценки по уравнению (2) величина $R_{\text{Si–O}}$ на 9% превосходит ожидаемое значение. Это, видимо, в основном связано с увеличением ошибки измерения по уравнению (4) для $R_{\text{Si–O}}$. Поскольку уравнение (3) получено для металлов в октаэдрическом окружении ионов кислорода [4], следует ожидать существенной ошибки для диоксида металлоида в тетраэдрическом окружении кислорода (SiO_2). Поэтому в этом случае можно говорить только о грубой оценке длины связи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе характеристик РФЭС валентных и остовных электронов из диапазона энергий связи от 0 до ~1000 эВ проведен количественный элементный анализ образцов силикатных стекол, содержащих Si, Al, Na, K, Ca, Mg, Fe, S, O, C, поверхность которых модифицирована различным образом. Определена степень окисления ионов в этих стеклах, которая, как и предполагалось, соответствует Si^{4+}, Al^{3+}, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}.

Показано, что при химической модификации поверхности стекла наибольшие изменения наблюдаются для калия и натрия, их концентрация значительно понижается по сравнению с соответствующими величинами для исходного стекла. Наибольшие изменения наблюдаются для образца 3.

На основе величины энергии связи электронов кислорода изученных стекол найдено, что ионы кислорода в их поверхностном слое находятся в химически эквивалентных состояниях. Выполнена оценка длины связи кремний–кислород и найдено, что эта величина, по данным РФЭС

и уравнению для металлов в октаэдрическом окружении кислорода, завышена и, как и следовало ожидать, может быть оценена только с большой погрешностью (9%).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Канунникова О.М.* Исследование строения тонких силикатных пленок методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и атомной силовой микроскопии // Перспективные материалы. 2006. № 6. С. 88–92.
2. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Под ред. Бриггса Д. и Сиха М.П. М.: Мир, 1987. 598 с.
3. *Нефедов В.И.* Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М.: Химия, 1984. 256 с.
4. *Сосульников М.И., Тетерин Ю.А.* Рентгеноэлектронное исследование кальция, стронция и бария и их оксидов // Докл. АН СССР. 1991. Т. 317. № 2. С. 418–421.
5. *Natrup F.V., Bracht H., Murugavel S., Roling B.* Cation Diffusion and Ionic Condacniviny in Soda-Lime Silicate Glasses // Phys. Chem. Phys. 2005. V. 7. № 11. P. 2279–2286.
6. *Тетерин Ю.А., Тетерин А.Ю.* Структура рентгеноэлектронных спектров соединений лантанидов // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 5. С. 403–441.
7. *Fuggle J.C., Martensson N.* Core-Levels Binding Energies in Metals // J. Electr. Spectr. Relat. Phenom. 1980. V. 21. P. 275–281.
8. *Уэллс А.* Структурная неорганическая химия. М.: Мир, 1987. Т. 1. 408 с.; Т. 2. 695 с.; 1988, Т. 3. 564 с.