

Министерство образования и науки России
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Пензенский Государственный Университет»
Факультет приборостроения, информационных технологий и
электроники
Кафедра «Физика»

Курсовая работа по дисциплине:
«Основы кристаллофизики»
на тему: «Полиэдрический метод описания кристаллических структур»

Выполнила: ст. гр. 14ПФ1

Байкова К.В.

Проверил: к.ф.-м.н.

Грозная Е.В.

Принято к защите 14.12.17 СВМ

Дата, подпись преподавателя

Оценка хорошо СВМ

Оценка, подпись преподавателя

Пенза 2017 год

Министерство образования и науки РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Пензенский государственный университет»
Факультет приборостроения, информационных технологий и
электроники

Кафедра «Физика»

«УТВЕРЖДАЮ»

Заведующий кафедрой

М.Б.Семенов


(подпись, инициалы, фамилия)

«01» *декабря* 2017г.

ЗАДАНИЕ

по курсовой работе студента

Байкова Кристина Валерьевна

по дисциплине «Основы кристаллофизики»

Группа 14ПФ1

1.Тема работы: Полиэдрический метод описания кристаллических
структур

2.Руководитель к.т.н., доцент Грозная Е.В.

3.Срок сдачи студентом законченной работы 01.12.2017

4.Перечень подлежащих разработке вопросов:

- Ознакомиться с описанием структур кристаллов.
- Изучить виды связи в кристаллах и виды полиэдров.
- Рассмотреть виды кристаллических структур.

Подпись студента

Подпись преподавателя

Содержание

Введение.....	4
1 Твердое состояние вещества	5
2 Описание структур.....	5
3 Полиэдрический метод.....	7
3.1 Виды полиэдров.....	9
3.2 Примеры координационных полиэдров	11
4 Виды связи в кристаллах.....	18
4.1 Металлическая связь.	18
4.2 Ковалентная связь.....	19
4.3 Ионная связь.....	19
5 Виды кристаллических структур.....	21
Заключение.....	25
Список использованных источников.....	26

Введение

Целью данной работы является изучение одного из важнейших методов изображения структур – полиэдрического, а также изучение внутреннего строения веществ на молекулярном уровне. В данной работе будут рассмотрены типы химических связей в молекулах, различные типы полиэдров и показаны некоторые из них на примерах различных структур неорганических соединений.

Изучение твердых тел не может ограничиваться рассмотрением его видимых характеристик, таких как облик, габитус, наличие слоев или каких-либо сколов. Для полного представления о характеристиках и свойствах твердого тела необходимо понимать строение тела на молекулярном уровне, а именно: знать, из каких атомов состоит тело, понимать типы и длины связей, и как именно атомы заполняют кристаллическую решетку.[3]

Первые письменные упоминания о кристаллах относятся к 500-300 гг. до н.э. Люди использовали их полезные свойства, поражаясь их необыкновенной форме и цвету. Но долгое время никто не мог точно объяснить причины их правильной огранки и свойств. На эти и множество других вопросов нам дает ответ кристаллография.

1 Твердое состояние вещества

Для того чтобы, начать рассмотрения строения тел на молекулярном уровне, давайте разберемся, почему же нам так важно именно твердое состояние вещества, и почему так часто для понимания физических и химических свойств соединения мы рассматриваем именно твердое состояние вещества.

На то есть несколько причин:

1. Большинство элементов (почти 90%) при обычных температурах твердые; это справедливо и для большинства органических соединений. Известно, что значительная часть важных реагентов – это жидкости, газы или растворы, но в целом реагенты (газы, жидкости и растворы) составляют лишь малую долю неорганических соединений.

2. Нельзя забывать, что органические соединения (не полимеры) существуют как конечные (по размерам) молекулы в любом агрегатном состоянии. Следовательно, выявление структуры конечной молекулы может проходить и в твердом состоянии.

3. Огромная информация о длинах связей и валентных углах, которую дает изучение кристаллических структур, представляет собой исходный материал для теоретика, занимающегося проблемой химических связей, и их соотношениями с физическими свойствами.

4. В общем, не существует прямой связи между химической формулой твердого вещества и его структурой.[1]

Именно поэтому, для правильного понимания смысла формул неорганических соединений необходимо иметь представление о структуре данного вещества.

2 Описание структур

Возникает вполне закономерный вопрос: с чего начать? Ведь структуру вещества можно рассматривать с различных точек зрения, и делать акцент можно на разные аспекты строения.

Описание структуры ионных кристаллов обычно начинается с рассмотрения окружения отдельных ионов (количество соседей, длина и тип связи). Изображать структуру можно по-разному, в зависимости от того, какую именно их особенность мы хотим подчеркнуть.

Например, структуру P_4O_{10} можно изобразить несколькими способами, каждый из которых позволит сконцентрировать внимание на определенном аспекте, и сделать выводы, зависящие от поставленной задачи.

Координационное число - это число ближайших соседей данного атома. Если же речь идет об ионе, то имеется в виду число ближайших ионов другого знака.

Очень часто необходимо подчеркнуть именно координационное число -- то есть число ближайших соседей данного атома.

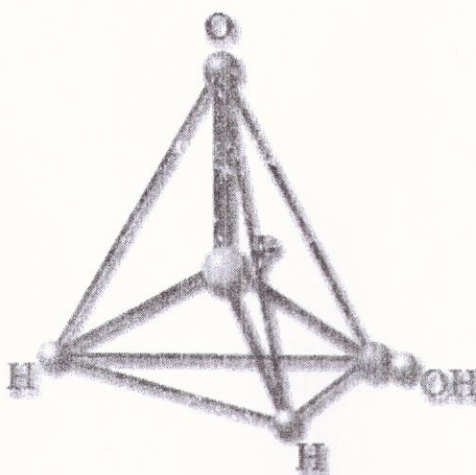


Рисунок 1- Тетраэдрическая координация атомов Р

На этой модели мы наглядно видим тетраэдрическую координацию атомов Р.

Или, как вариант, можно привлечь внимание к группировке атомов (то есть провести анализ с точки зрения группировки атомов). В этом случае мы сразу видим группировку, включающую в себя десять плотноупакованных атомов О.

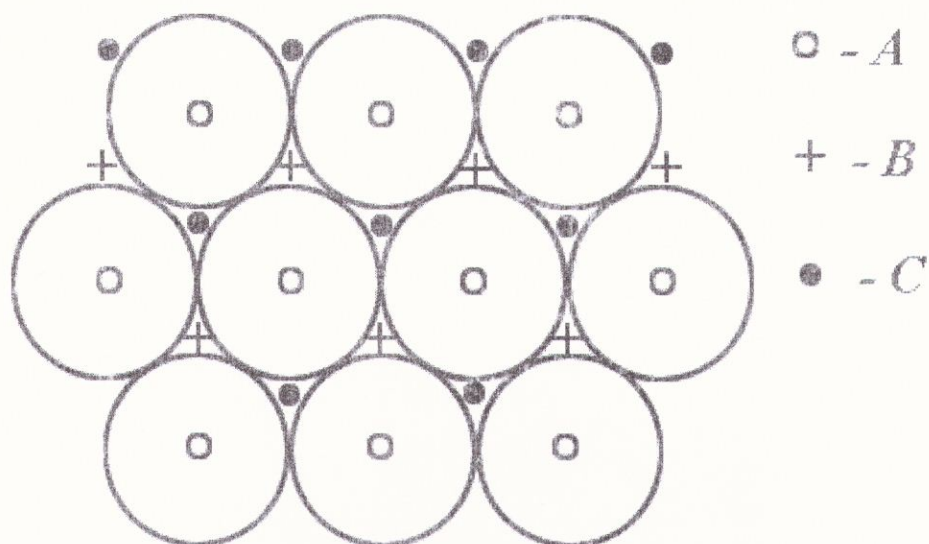


Рисунок 2 – Плотнейшая упаковка атомов O

Однако, нельзя забывать, что если одни структуры характерны только для связей определенного типа (как структура рутила для преимущественно ионных оксидов и фторидов AX_2), то другие простые структуры A_mX_n могут реализовываться при разных типах связи! Поэтому гораздо удобнее и правильнее описывать простые структуры A_mX_n именно как геометрические объекты, а не типичные проявления ионного, ковалентного или металлического характера связи.

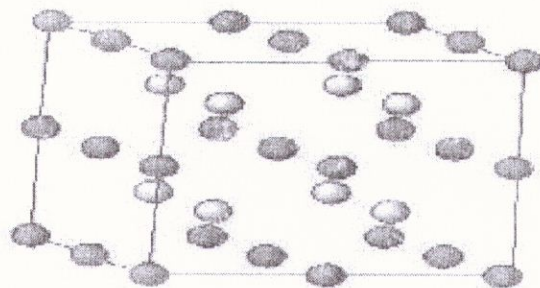
3 Полиэдрический метод

Если мы разобьем структуры на отдельные фрагменты, наибольшее значение придают ближайшему координационному окружению каждой из 8 атомных частиц. Этот подход использует два основных понятия – координационный полиэдр и координационное число.

Координационный полиэдр получается в том случае, если соединить прямыми линиями центры атомов, составляющих ближайшее окружение некоторого данного атома. Таким образом, атомы будут находиться в вершинах полиэдра, и связи будут проходить по ребрам, а грани (в некоторых случаях) будут общими для двух полиэдров.

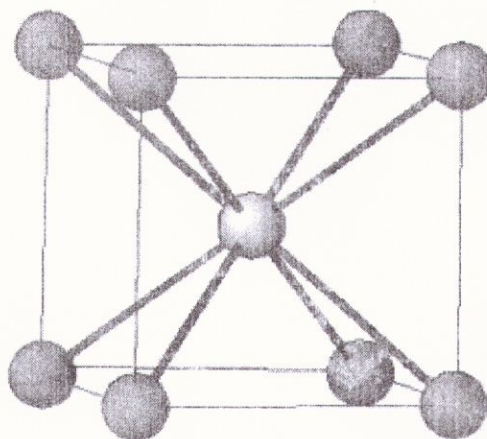
Для лучшего понимания концепции полиэдрического метода, мы можем рассмотреть этот метод на примере структуры Li_2O .

В структуре находим элементарную единицу. Координационное число лития по кислороду равно 8 (что изображено на рисунке). Затем соединим атомы лития линиями и получим правильный полиэдр – куб. Для наглядности закрасим квадраты в какой-нибудь цвет.



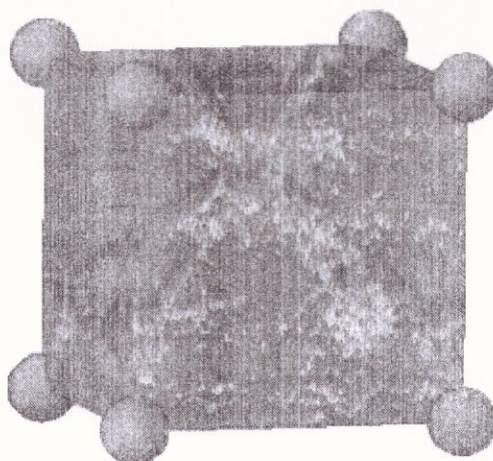
(а)

Затем:



(б)

И закрасили грани цветом:



(в)

Рисунок 3(а, б, в) – Правильный полиэдр - куб

И раз уж было затронуто понятие «правильные полиэдры», то следует сказать о том, какие вообще бывают полиэдры и рассмотреть их более подробно.

3.1 Виды полиэдров

Первые упоминания о многогранниках известны еще за три тысячи лет до нашей эры - эти понятия использовались в Египте и Вавилоне. В качестве 10 наглядного примера можно привести знаменитые египетские пирамиды и самую известную из них – пирамиду Хеопса.

Древние греки также имели глубокие знания о полиэдрах (полиэдр = многогранник). Отметим, что одной из первых и самых известных школ была Пифагорейская, названная в честь своего основателя Пифагора. Эта и другие школы собирали информацию о многогранниках и пытались отнести их к каким-либо основным положениям. Так, к примеру, существование пяти правильных многогранников они относили к строению материи и Вселенной.[1]

Систематическое изучение полиэдров (о которых нам известно) началось только после опубликования в 1758г. труда Эйлера под названием «Элементы учения о телах». В своей работе Эйлер в числе прочих достижений вывел соотношение между числом вершин N_0 , ребер N_1 и граней N_2 простого выпуклого многогранника:

$$N_0 + N_2 = N_1 + N_2$$

Из данного уравнения можно получить уравнения для частных типов полиэдров. Если в каждой вершине сходится 3 ребра (связанность 3) и f_n – число граней с n ребрами (или вершинами), то:

$$3f_3 + 2f_4 + f_5 + 0f_6 - f_7 - 2f_8 \dots = 12,$$

откуда следует, что если все грани одного типа, то они должны быть треугольниками, четырехугольниками или пятиугольниками и число таких граней должно быть 4, 6 или 12.

Аналогичные уравнения со связанностью 4 и 5 таковы:

$$2f_3 + 0f_4 - 2f_5 - 4f_6 - \dots = 16$$

$$f_3 - 2f_4 - 5f_5 - 8f_6 - \dots = 20$$

откуда вытекают частные значения $f_3 = 8$ и $f_3 = 20$.

В уравнении для полиэдра с 6 связанными вершинами коэффициент при f_3 равен нулю, в то время как все другие коэффициенты отрицательны — из чего мы можем сделать вывод, что не существует простого выпуклого многогранника, в котором в каждой вершине сходятся 6 ребер, и, тем более, больше 6.

Частные решения уравнений для связности 3, 4 и 5 таковы:

$$P = 3f_3 = 4f_4 = 6f_5 = 12$$

$$P = 4f_3 = 8$$

$$P = 5f_3 = 20.$$

Эти уравнения (и их решения) соответствуют полиэдрам, у которых все вершины и все грани одностипны. Это топологическое доказательство существования только пяти таких полиэдров. Разновидности этих полиэдров, имеющие грани в форме правильных многоугольников, — это пять правильных (платоновых) тел:

- тетраэдр;
- октаэдр;
- гексаэдр;
- пентагональный додекаэдр;
- икосаэдр.

В структурной химии встречаются все правильные тела, но особое значение имеют многогранники с треугольными гранями — в основном тетраэдр и октаэдр. Это легко объясняется как минимум тем, что координационный полиэдр с треугольными гранями представляет собой наиболее компактное расположение соседних атомов.[7]

В правильных телах все вершины эквивалентны, а все грани одностипны. Если мы сохраним первое условие, но допустим существование граней более чем одного типа, то мы получим ряд полуправильных тел. Сюда

относятся архимедовы тела (13 полиэдров, получаемых из правильных тел симметричным срезанием их вершин).

3.2 Примеры координационных полиэдров

Сложно говорить о координационных числах и полиэдрах, не представляя, как они располагаются относительно центрального атома, и, тем более, не зная, как выглядят различные полиэдры. Поэтому для полноты представлений о теме я хотел бы продемонстрировать некоторые полиэдры, 20 которые довольно часто встречаются в структурах и представляют наибольший интерес.[4]

При рассмотрении полиэдров предлагаю начать с небольших КЧ. Если у атома всего два ближайших соседа ($KЧ=2$), то образуется полиэдр типа «гантель» или «уголок».

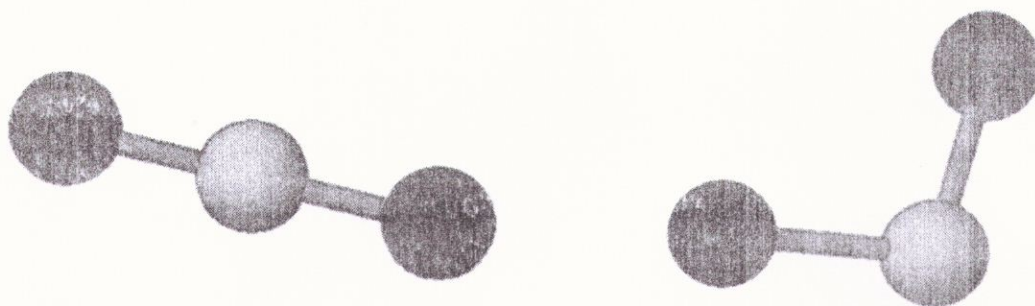


Рисунок 4 – Полиэдр типа «гантель» и «уголок»

Пример соединений : H_2O , CO_2

Кстати, первым идею о том, что вода состоит из двух компонентов, высказал Уайтинг в 1884 году. А в 20-е годы определили структуру льда.

$KЧ = 3$ образует треугольники или треугольные «зонтики». Различаются они лишь тем, что центральный атом в треугольнике находится в центре плоскости, образованной тремя другими, а в «зонтике» он немного приподнят над ней.[5]

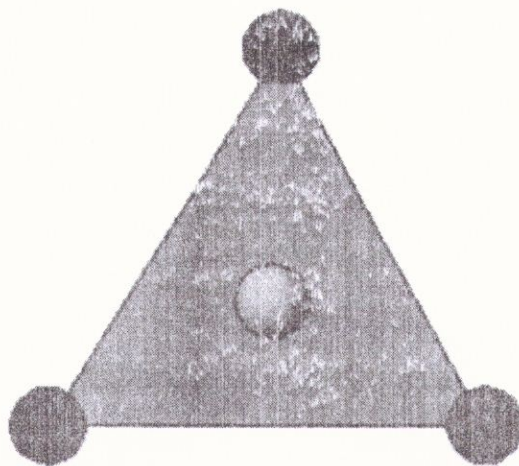


Рисунок 5 – Полиэдр типа треугольные «зонтики»

Примерами таких структур могут быть CO_3^{2-} и PO_3^- .

С КЧ = 4 связано два полиэдра: квадрат и тетраэдр.

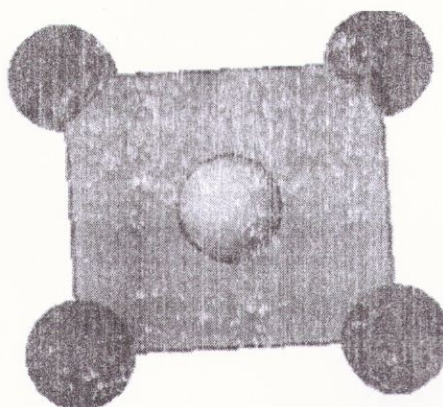


Рисунок 6 – Полиэдр квадрат и тетраэдр

В квадрате центральный атом находится в плоскости, образованной четырьмя другими атомами.

Пример: $CuCl_4$ В тетраэдре центральный атом находится в центре полиэдра.

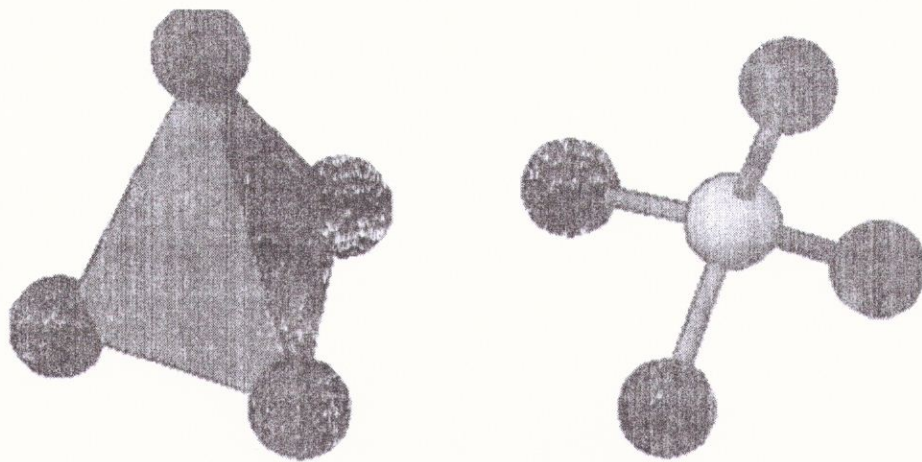


Рисунок 7 – Полиэдр квадрат и тетраэдр

Идеальная симметрия тетраэдра: $-43m$

Ярким примером для такого полиэдра является SiO_2 .

Тетраэдры очень часто встречаются в различных структурах.

Тетрагональная пирамида или, как вариант, полуоктаэдр имеет симметрию $4mm$ и соответствует $KЧ = 5$.

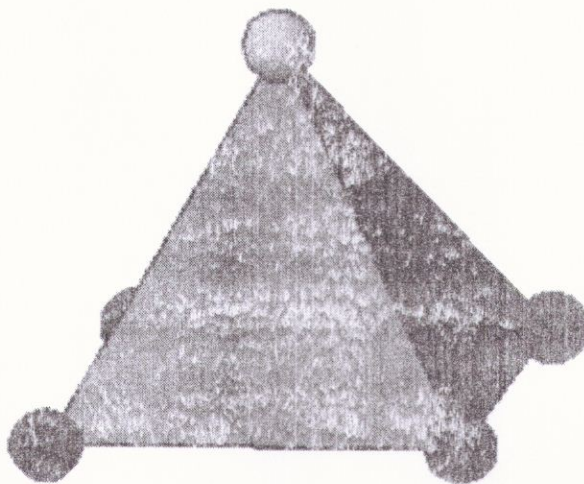


Рисунок 8 – Тетрагональная пирамида

Соединение, образующее данный полиэдр, - $LiCd(BO_3)$

Еще один полиэдр с $KЧ = 5$ это тригональная бипирамида.

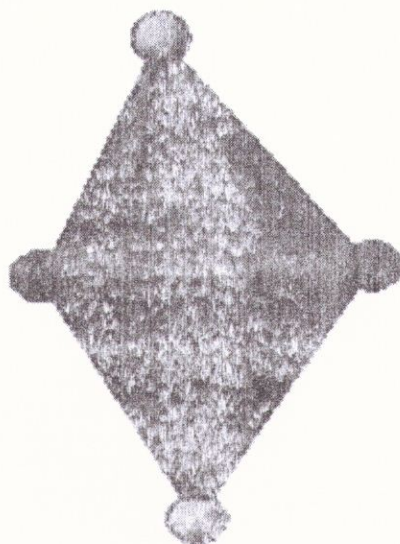


Рисунок 9 – Тригональная бипирмида

Симметрия $3m$. Пример соединения: K_2ZrF_6

Октаэдр – очень часто встречающийся полиэдр с КЧ = 6. Очень часто встречаются искаженные (как в рутиле). Идеальная симметрия $m-3m$.

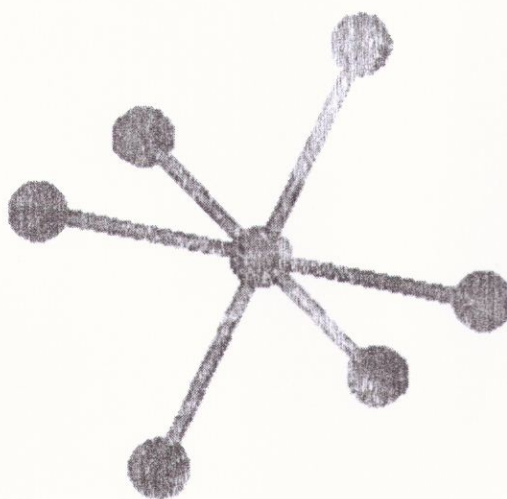


Рисунок 10 - Октаэдр

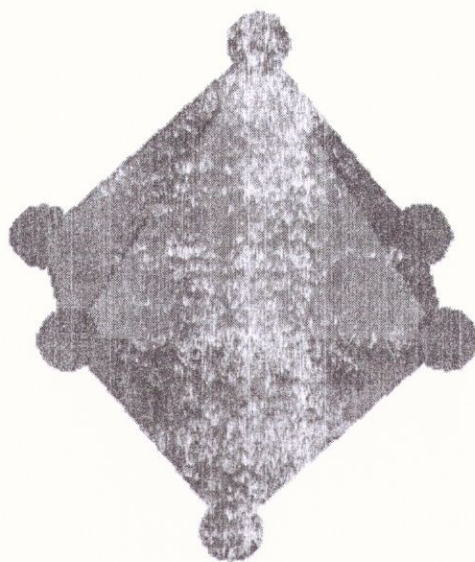


Рисунок 11 - Октаэдр

Ярким примером может быть TiO_2 . Структура данного соединения была впервые исследована в 1924 Л.Вегардом.

Не стоит забывать о тригональной призме, у которой КЧ тоже равно 6.

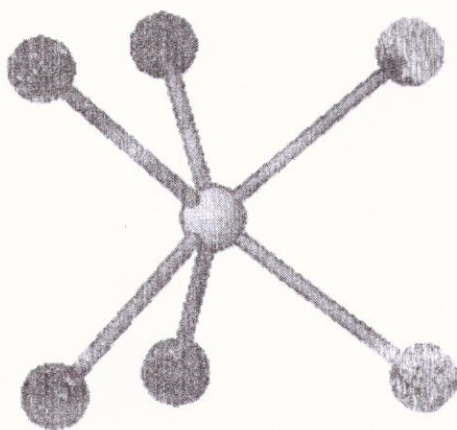
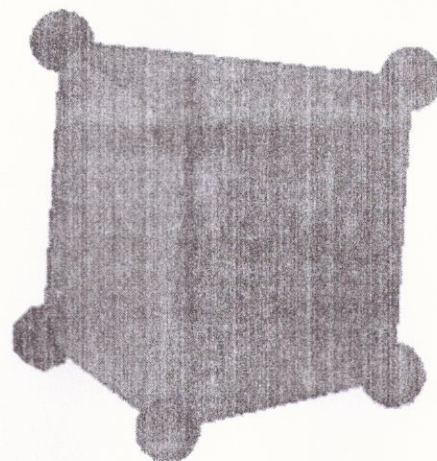


Рисунок 12 – Тригональная призма

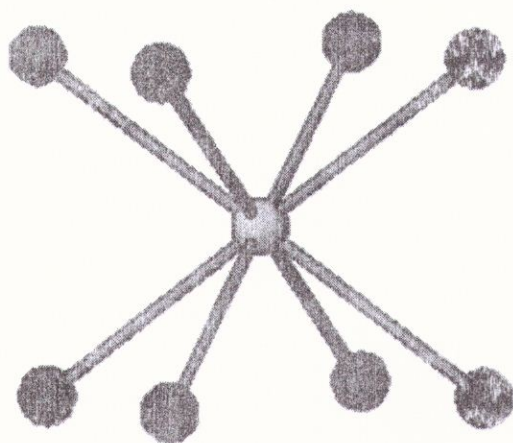
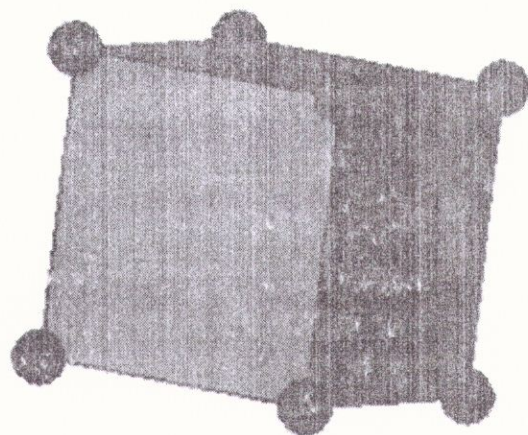


Рисунок 13 - Гексаэдр

Пример соединения: $NiAs$.

С КЧ = 8 наиболее часто из всех полиэдров встречается гексаэдр.

Например в CaF_2 . $m-3m$ симметрия

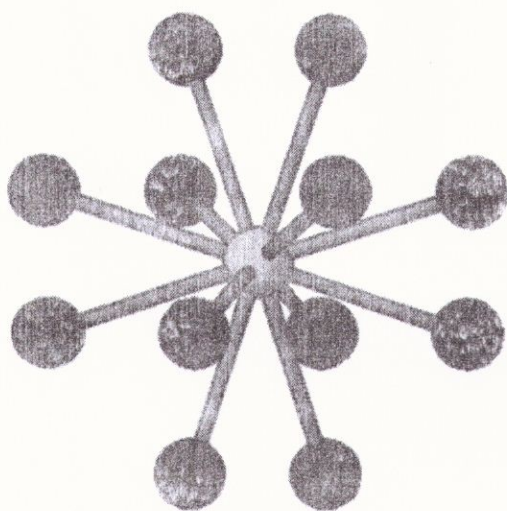
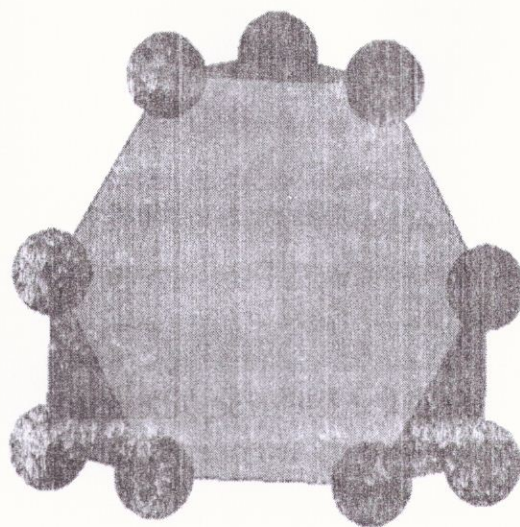


Рисунок 14 -- Гексаэдр

Впервые структуру флюорита исследовал Брэгг в 1914 году.

Усеченный тетраэдр имеет КЧ = 12 и $-43m$ симметрию

Такой полуправильный полиэдр встречается в структуре $MgSi_2$ и $MgZn_2$.

$KЧ=12$ вообще говоря соответствуют еще несколько полнэдров. К примеру кубоктаэдр и гексагональный кубоктаэдр.

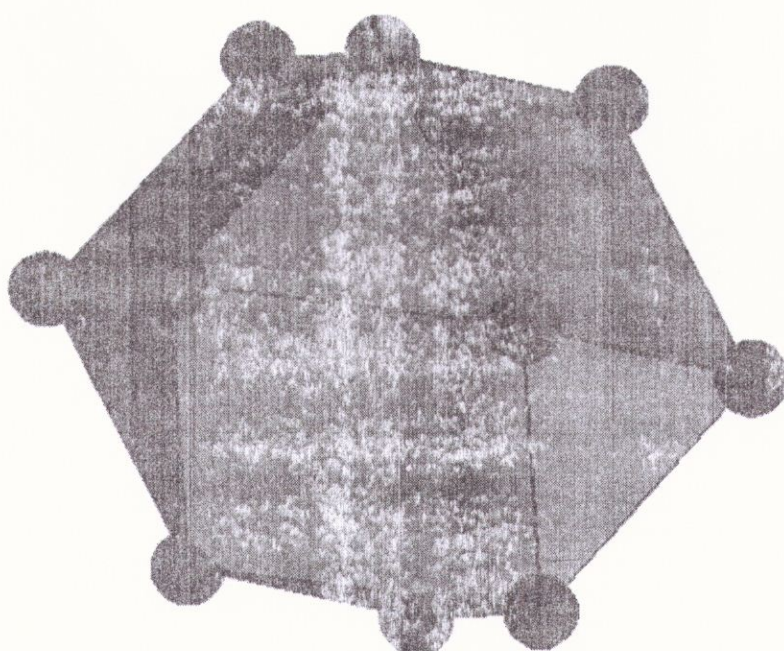


Рисунок 15 – Кубоктаэдр

Это кубоктаэдр, симметрия которого $m-3m$. Такой полнэдр встречается в структуре меди. Она была расшифрована в 1914 году Брэтом. И напоследок я хотела бы показать очень красивый полнэдр – ромбододекаэдр. Этот полнэдр относится к Катононовым (полуправильным) телам. Состоит из 12 одинаковых ромбов. $KЧ=14$.

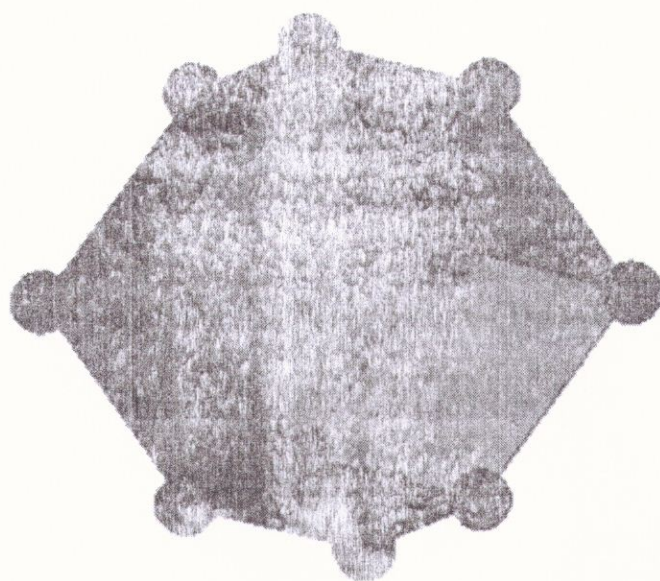


Рисунок 16 - Ромбододекаэдр

Этот полиэдр встречается в структуре $MgNi_2Sn$, которая была расшифрована Ральфом только в 1937 году. [8]

4 Виды связей в кристаллах

4.1 Металлическая связь

Металлическая связь характерна для элементов первых групп периодической системы Менделеева (щелочных и щелочноземельных металлов) и интерметаллов. Эта связь осуществляется взаимодействием положительно заряженных атомных ядер и свободных электронов. В состоянии валентных оболочек у атомов металлов полностью или частично свободны и в этом случае зона проводимости перекрывается с валентной зоной, и свободные электроны коллективизируются всем кристаллом и могут свободно в нем перемещаться.

Эту модель можно представить как решетку положительно заряженных атомных ядер, погруженную в отрицательно заряженный "газ", состоящий из свободных электронов.

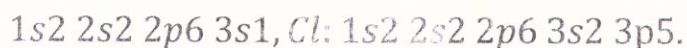
Структуры с металлической связью строятся из атомов с одинаковыми или близкими по значению радиусами, и так как связь ненаправленная, то атомы стараются уложиться как можно компактнее. Таким образом, для металлических структур характерны большие значения $KЧ$. Из 60 типичных металлов периодической системы 40 кристаллизуются в плотнейших кубической или гексагональной структурах с $KЧ = 12$, а еще - с $KЧ = 15$ - в объемноцентрированной кубической с $KЧ = 8+6$.

4.2 Ионная связь

При химическом взаимодействии разнородные атомы с большой разностью электроотрицательности стремятся приобрести стабильную конфигурацию внешней электронной оболочки, в которой все возможные электронные позиции заполнены.

Рассмотрим этот тип связи на примере соединения $NaCl$.

Электронная конфигурация Na :



Для того, чтобы внешний уровень был заполнен, натрию легче отдать один электрон, чем принять семь. Хлору же до завершения не хватает всего 14 одного электрона, соответственно ему легче принять. В итоге в кристалле NaCl атом Na переходит в ионное состояние Na^+ , теряя электрон, а Cl переходит в Cl^- .

Возникшая таким образом ионная (гетерополярная) связь осуществляется силами электростатического взаимодействия между разноименными ионами, равномерно распределенного в пространстве ионного кристалла.

Учитывая, что в ионных кристаллах нет молекул, а значит, нет и границ между структурными единицами, и электрический заряд, образующий ионную связь, распределяется по всей поверхности иона, то катионы стремятся окружить себя как можно большим числом анионов.

Таким образом, для структур с ионным типом связи характерны относительно большие координационные числа – порядка 6 или 8.

4.3 Ковалентная связь

Этот тип связи возникает между одинаковыми или близкими по свойствам атомами. Осуществляется ковалентная связь за счет образования спаренных электронов (общих для двух атомов) при наличии области перекрывания атомных орбиталей.

К примеру, одиночный атом хлора очень активен за счет наличия вакансии на своей валентной оболочке $Cl: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

Если в его ближайшем окружении будет другой атом хлора, то они образуют связь таким образом, что один электрон у каждого из них будет общим.

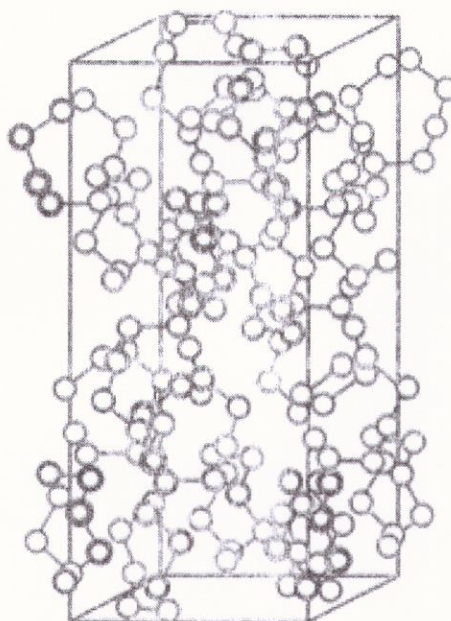
При возникновении ковалентной связи происходит увеличение электронной плотности на 15-20%, а следовательно, уменьшается энергия системы, и система стабилизируется. Таким образом, ковалентная связь строго направлена и насыщаема. А так как число электронов,

осуществляющих связь, ограничено, то для таких структур КЧ обычно не превышает 4.

Если при образовании ковалентной связи атомы имеют первоначально по одному неспаренному электрону, то возможна только гантельная схема связи. Если же атомы имеют по два или по три неспаренных электрона, то возникают две возможности.

Первая возможность – это образовывать двухатомные молекулы типа O_2 или N_2 . В молекуле O_2 образуется одна π связь и одна σ , а в молекуле N_2 одна σ и две π . σ связь образуется перекрыванием s - электронных орбиталей «по осевой линии». В сравнении с π связью, которая образуется боковым p перекрыванием р орбиталей, σ связь более эффективная (с точки зрения перекрывания), а следовательно, и более прочная.

А вот более тяжелые атомы реже образуют такого рода связи. Это связано с увеличением межатомных расстояний, для которых выгоднее образовывать σ связи, а следовательно иметь не одного, а двух партнеров связи. Таким образом, более тяжелые атомы полимеризуются в бесконечные цепочки или образуют кольцевые молекулы как, например, S8.[6]



Кольцевые молекулы серы

Рисунок 17 – Кольцевые молекулы серы

5 Виды кристаллических структур

Различные типы кристаллов и возможное расположение узлов в пространственной решетке изучает кристаллография. В физике кристаллические структуры рассматривают не с точки зрения их геометрии, а по характеру сил, действующих между частицами кристалла, т. е. по типу связей между частицами. По характеру сил, которые действуют между частицами, находящимися в узлах решетки кристалла, различают четыре типичные кристаллические структуры: ионную, атомную, молекулярную и металлическую.

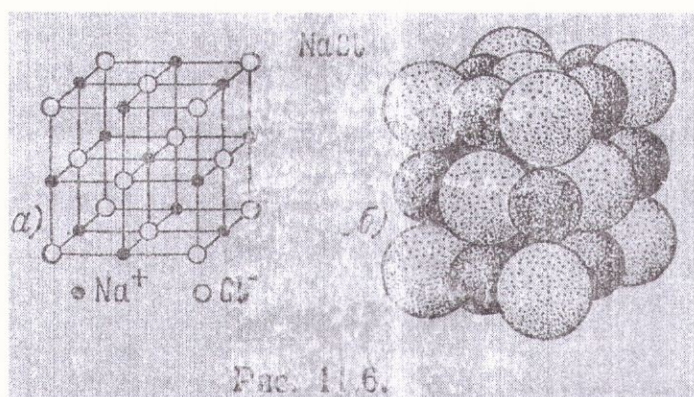


Рисунок 18 - Кристаллическая решетка хлористого натрия (поваренной соли), а на рис. 11.6, б — упаковка ионов Na^+ и Cl^- в такой решетке.

Выясним, в чем заключается сущность различия между этими структурами. Ионная кристаллическая структура характеризуется наличием положительных и отрицательных ионов в узлах решетки. Силами, удерживающими ионы в узлах такой решетки, являются силы электрического притяжения и отталкивания между ними.

Разноименно заряженные ионы в ионной решетке расположены ближе друг к другу, чем одноименно заряженные, поэтому силы притяжения между разноименными ионами преобладают над силами отталкивания одноименных ионов. Этим и обуславливается значительная прочность кристаллов с ионной решеткой.

При плавлении веществ с ионной кристаллической решеткой из узлов решетки в расплав переходят ионы, которые становятся подвижными

носителями зарядов. Поэтому такие расплавы являются хорошими проводниками электрического тока. Это справедливо и для водных растворов кристаллических веществ с ионной решеткой. Например, раствор поваренной соли в воде является хорошим проводником электрического тока.

Атомная кристаллическая структура характеризуется наличием нейтральных атомов в узлах решетки, между которыми имеется ковалентная связь. Ковалентной называется такая связь, при которой каждые два соседних атома удерживаются рядом силами притяжения, возникающими при взаимном обмене двумя валентными электронами между этими атомами.

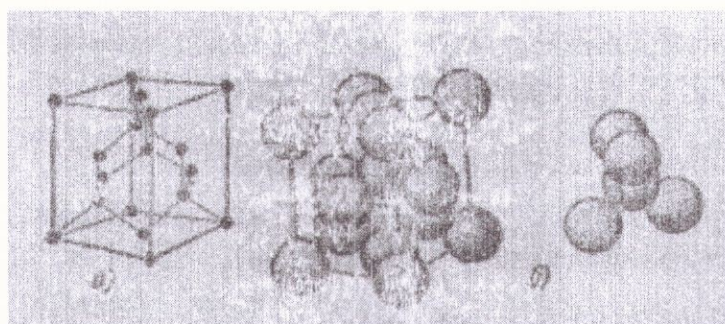


Рисунок 19 - Электронные облака валентных электронов двух атомов, образующих молекулу с ковалентной связью

Ковалентная связь также соединяет в молекулы и разные атомы H_2O , SO_2 , CH_4 , SiO_2 и т. д.

Очень многие твердые вещества имеют атомную кристаллическую структуру. На рис. 19 показана решетка алмаза и упаковка атомов в ней. В этой решетке каждый атом образует ковалентные связи с четырьмя соседними атомами. Германий и кремний тоже имеют решетку типа алмаза. Ковалентная связь создает весьма прочные кристаллы. Поэтому такие вещества обладают большой механической прочностью и плавятся лишь при высоких температурах.

Молекулярная кристаллическая структура отличается которой находятся нейтральные молекулы вещества. Силами, удерживающими молекулы в узлах этой решетки, являются силы межмолекулярного

взаимодействия. На рис. 19 показана кристаллическая решетка твердой двуокиси углерода CO_2 («сухого льда»), в узлах которой находятся молекулы CO_2 (сами-то молекулы CO_2 образованы ковалентными связями).

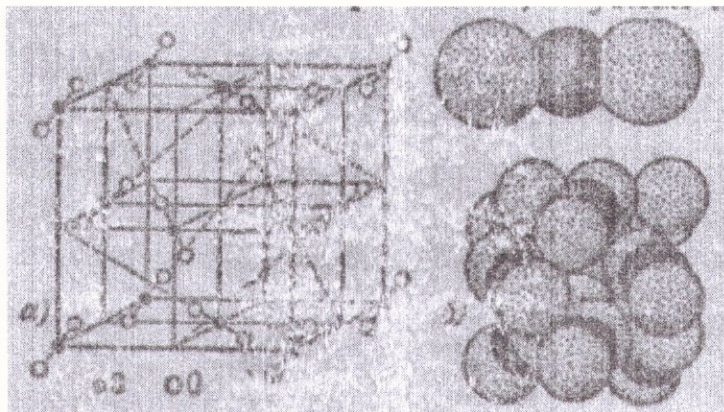


Рисунок 20 - Металлическая кристаллическая структура

Силы межмолекулярного взаимодействия сравнительно слабые, поэтому твердые вещества с молекулярной решеткой легко разрушаются при механическом воздействии и имеют низкую температуру плавления. Примерами веществ с молекулярной пространственной решеткой являются лед, нафталин, твердый азот и большинство органических соединений.

Металлическая кристаллическая структура (рис. 20) отличается наличием в узлах решетки положительно заряженных ионов металла. У атомов всех металлов валентные электроны, т. е. наиболее удаленные от ядра атома, слабо связаны с атомами. Электронные облака таких периферийных электронов перекрывают сразу много атомов в кристаллической решетке металла. Это означает, что валентные электроны в кристаллической решетке металла не могут принадлежать одному и даже двум атомам, а обобществляются сразу многими атомами. Такие электроны практически могут беспрепятственно двигаться между атомами.

Таким образом, каждый атом в твердом металле теряет свои периферийные электроны, и атомы превращаются в положительно заряженные ионы. Оторвавшиеся от них электроны движутся между ионами по всему объему кристалла и являются тем «цементом», который удерживает ионы в узлах решетки и придает большую прочность металлу.

В первом приближении хаотическое движение свободных электронов в металле можно считать подобным движению молекул идеального газа. Поэтому совокупность свободных электронов в металле иногда называют электронным газом и при расчетах применяют к нему формулы, выведенные для идеального газа. (Рассчитайте таким путем среднюю скорость теплового движения электронов в металле при 0°C .) Существованием электронного газа в металлах объясняются как высокая теплопроводность, так и высокая электропроводность всех металлов.

Заключение

Итак, мы рассмотрели типы химических связей (металлическую, ионную, ковалентную) в молекулах и подтвердили зависимость координационного числа, а соответственно и координационного полиэдра, от типа связи.

Мы можем сделать вывод, что полиэдрический метод очень удобен для изображения и рассмотрения некоторых структур и изучения их свойств.

Список использованных источников

1. Егоров-Тисменко Ю.К., «Кристаллография и кристаллохимия» учебник.; под редакцией академика В.С.Урусова. – 2-е издание. Москва «КДУ», 2010
2. Еремин Н. Н., Еремина Т. А. «Занимательная кристаллография» учебник. – Москва МЦНМО 2013
3. Урусов В.С., Н.Н Ерёмин // Кристаллохимия. Краткий курс, 2010
4. А.Уэллс; Структурная неорганическая химия : В 3-х т. Перевод с англ. – Москва: Мир 1987
5. Bragg, W.L. Magazine, Serie 6 (1914), 28, 255-360 Bragg, W.L. Proceedings of the Royal Society of London, Series A: Mathematical and Physical Sciences (1914), 89, 468-489
6. Hull, A.W. Physical Review (1917), 10, 661-696
7. Rahlfs, P. Metallwirtschaft, Metallwissenschaft, Metalltechnik (1937), 16, 640-643
8. <http://mnogograins.narod.ru/>