

Síntesis y estudio de soluciones sólidas de KBr y KCl por mecano-síntesis

Chávez Martínez Margarita¹, Salcedo Luna M. Cecilia², Ávila Jiménez Miguel¹,
Hernández Martínez Leonardo¹, Goñi Cedeño Hermilo¹, Soto Téllez María de la Luz¹

¹Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco. Área de Química
Av. San Pablo No. 180, Col. Reynosa Tamaulipas, Azcapotzalco, D.F., México, CP 02200.

²Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Ciudad Universitaria
USAI, Laboratorio de Rayos X, Edificio B, Coyoacán, D.F., México, CP 04510.

cmm@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación : 28 de Agosto de 2015

Fecha de publicación : 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

Se sintetizaron y estudiaron soluciones sólidas de KBr y KCl por mecano-síntesis. Las composiciones se calcularon de acuerdo a la estequiometría $\text{KBr}_{1-x}\text{Cl}_x$; $x = 0.9, 0.8, 0.7, 0.6, 0.5, 0.4, 0.3, 0.2$ y 0.1 . La cantidad preparada de los productos fue de 10 gramos. Las concentraciones de Br en los cristales de KCl-KBr se fueron obteniendo mediante la medición de densidades y utilizando la aditividad volúmenes específicos, conocidos como regla Retgers. Las densidades se midieron por un método de pérdida de peso con 1,3-dibromopropano como líquido de flotación. Las composiciones expresadas en porcentaje en moles de KBr en KCl, fueron 1.00, 8.75, 26.64 y 47.84, cada uno con una incertidumbre de $\pm 0,10$ por ciento en moles. Los iones Br se encontraron ubicados al azar en la red de aniones.

Palabras clave: KBr, KCl, mecano-síntesis, soluciones sólidas.

ABSTRACT

Were synthesized and studied solid solutions of KBr and KCl by mecano-synthesis. The compositions were calculated according to the $\text{KBr}_{1-x}\text{Cl}_x$ stoichiometry; $x = 0.9, 0.8, 0.7, 0.6, 0.5, 0.4, 0.3, 0.2$ and 0.1 . The amount of the product prepared was 10 grams. The Br concentrations in crystals of KCl-KBr were obtained by measuring densities and additivity using specific, known volumes as Retgers rule. The densities were measured by a method of weight loss with 1,3-dibromopropane as floatation liquid. The compositions expressed in mole percent KBr KCl, were 1.00, 8.75, 26.64 and 47.84, each with an uncertainty of ± 0.10 mole percent. The Br ions are found randomly located on the network of anions.

Key words: KBr, KCl, mecano-synthesis, solid solution.

INTRODUCCIÓN

En las soluciones sólidas sustitucionales, ocurre una sustitución de un elemento por otro en todo el intervalo de composiciones posibles. En un sistema binario por ejemplo en carbonatos, puede haber una sustitución de cationes, como es en el caso del sistema $\text{MnCO}_3 - \text{FeCO}_3$ (rodocrosita – siderita); en la que la sustitución es entre Mn^{2+} y Fe^{2+} . Los radios iónicos son $\text{Mn}^{2+} = 0.80 \text{ \AA}$, $\text{Fe}^{2+} = 0.76 \text{ \AA}$, el límite de tamaño es hasta un 15 %. También existen las sustituciones aniónicas, esto es, los aniones son los que se sustituyen, por ejemplo la solución sólida completa de $\text{KCl} - \text{KBr}$, en donde los aniones Cl^{-1} y Br^{-1} se sustituyen entre ellos; radios iónicos $\text{Cl} = 1.81 \text{ \AA}$, $\text{Br} = 1.95 \text{ \AA}$. (Shannon and Prewitt, 1969) la sustitución ocurre al azar o en forma desordenada, es decir, el soluto se sitúa en posiciones sistemáticamente privilegiadas de la red cristalina del disolvente. Este tipo de soluciones sólidas se lleva a cabo entre elementos con radios atómicos similares. La sustitución o intercambio de átomos es favorecida por tratamientos térmicos. Si el intercambio se da en un 100 % se tendrá una solución sólida continua o isomórfica. Por lo que se tendrá un solo tipo de estructura cristalina, en todo el intervalo de composiciones, sin que se origine algún cambio de fase o de estructuras intermedias. La única modificación en la red cristalina es una ligera variación en los parámetros de red cristalográficos. La diferencia que existe entre los radios atómicos y las concentraciones del soluto y el disolvente, será la que ocasione las variaciones en los parámetros de red. Si el radio del disolvente es mayor que el radio del soluto, entonces el volumen de la celda del disolvente aumentara al aumentar la cantidad del disolvente. En el caso contrario, de que el soluto sea mayor que el disolvente la celda del soluto se vera aumentada. (Peña, R. A. y Quispe, M. J. 2002)

La variación de los valores de los parámetros de red en función de la composición, es casi lineal en los sistemas binarios homogéneos, es decir, de un solo tipo de sustitución. Por lo general esto ocurre en las redes iónicas o metálicas del tipo de estructura cúbica. Esto se hace evidente mediante la ley de Vegard, la cual proporciona un método directo para determinar teóricamente si la composición de una solución sólida es continua o no. Para esto, es necesario obtener el valor del parámetro de red de la celda unitaria cúbica y referirlo a una curva de calibración en la que la absisa es el porcentaje del átomo sustituido y la ordenada es el valor del parámetro en anstromgs de la celda unitaria, (Polonio, 1981).

En el presente trabajo se muestran los resultados experimentales obtenidos de una solución sólida de $\text{KBr}_{1-x} \text{Cl}_x$, por medio de mecano-síntesis. Se sintetizaron y estudiaron soluciones sólidas de KBr y KCl por mecano-síntesis. Las composiciones se calcularon de acuerdo a la estequiometría $\text{KBr}_{1-x} \text{Cl}_x$; $x = 0.1$ a 0.9 . La cantidad preparada de los productos fue de 10 gramos. Las concentraciones de Br en los cristales de KCl-KBr se fueron obteniendo mediante la medición de densidades y utilizando la aditividad volúmenes específicos, conocidos como regla Retgers (1978). Las densidades se midieron por un método de pérdida de peso con 1,3-dibromopropano como líquido de flotación. Las composiciones expresadas en porcentaje en moles de KBr en KCl , fueron 1.00, 8.75, 26.64 y 47.84, cada uno con una incertidumbre de $\pm 0,10$ por ciento en moles. Los iones Br se encontraron ubicados al azar en la red de aniones.

Adicionalmente se incorporó el ión Mn^{2+} para una solución sólida por omisión para sustituir los iones Mn^{2+} por los iones K^{+1} , dentro de la red y obtener como producto $\text{KBr}_{0.6} \text{Cl}_{0.4} \cdot \text{Mn}^{2+}$; para la síntesis de un material fotoluminiscente.

En el proceso de mecano-síntesis por molienda sencilla con un mortero de ágata y su pistilo, pueden ocurrir algunos efectos, tales como, disminución del tamaño de partícula principalmente. Pero también se ocasiona que el área superficial aumente y que se promuevan dislocaciones y defectos puntuales. Por el calor generado mediante la molienda pueden surgir reacciones químicas en estado sólido y de esta manera ocurrir la sustitución aniónica.

El objetivo de esta investigación, es el estudio y demostración, de como es posible obtener o producir materiales con propiedades físicas diferentes a las de los materiales obtenidos por procesos térmicos convencionales o clásicos en las soluciones solidas de $\text{KBr}_{1-x}\text{Cl}_x$.

METODOLOGÍA

El fundamento de la mecano síntesis, es básicamente el de una reacción química en estado sólido. Esto quiere decir, que los procesos involucrados en la evolución de la microestructura ocurren sin salir de la fase sólida. Las reacciones químicas bajo esta técnica ocurren por procesos difusivos, con energías de activación bajas. Así mismo las reacciones químicas son inducidas por la presión aplicada y temperatura generada en la microestructura de las partículas.

Para este estudio, se partió de la realización de los cálculos correspondientes a las cantidades necesarias de KBr y KCl para cada una de las composiciones, de acuerdo a la estequiometría $\text{KBr}_{1-x}\text{Cl}_x$; $x = 0.9, 0.8, 0.7, 0.6, 0.5, 0.4, 0.3, 0.2$ y 0.1 . La cantidad a preparar de los productos fue de 10 gramos. una vez realizados los cálculos, las cantidades se pesaron en una balanza analítica OERTLING modelo NA 114 con 0.0001 g de precisión y capacidad máxima de 200 g. En este caso, la molienda se llevó a cabo en un micromolino bullet marca BEL ART CIENCIAWARE, durante 15 minutos. Los productos obtenidos se pasaron por malla 325, de esta manera el tamaño de partícula para cada composición fue de 0.045 mm ó 45 μm . Se utilizó un tamiz con tapa y recibidor marca A.S.T.M.E. Specification 325 mesh W.S. TYLERY Incorporated, made in U.S.A. La agitación fue manual - mecánica con tiempo de 5 minutos aproximadamente hasta tener polvo suficiente para su análisis y estudio. Todas las composiciones se separaron a la mitad. Así, la mitad de cada composición se analizó por difracción de rayos -X.

La otra mitad de cada composición se colocó en crisoles de porcelana marca COORS de 30 mL de capacidad y se introdujeron en una mufla marca THERMOLYNE de temperatura máxima de 1200°C; desde temperatura ambiente hasta 400°C. Una vez obtenida esta temperatura se dejó así por 2 horas. Luego se dejó enfriar a temperatura ambiente. Los productos secos, se molieron en un mortero de ágata marca SPI SUPPLIES de 10 mm de diámetro; hasta obtener un polvo muy fino, el cual fue pasado por malla 325 también. Todas la composiciones fueron analizadas por difracción de rayos -X.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Uno de los propósitos de esta investigación, fue estudiar y comprobar los parámetros de la serie de soluciones sólidas de KBr - KCl obtenidas por mecano síntesis comparadas con las soluciones sólidas de KBr - KCl obtenidas con tratamientos térmicos de 400°C. Partiendo de estos resultados fue posible definir la dependencia de la composición en los parámetros de red. La variación de los parámetros de red se puede proponer de la manera siguiente:

$$a_{1,2}^n = a_1^n c_1 + a_2^n c_2$$

En donde $a_{1,2}$, a_1 y a_2 son los parámetros de red en la solución sólida, KBr y KCl respectivamente; c_1 y c_2 son las concentraciones respectivas, fracción mol ó composición, y n es un número arbitrario que describe la variación. La Ley de Vegard (1921) sugiere que el valor de $n = 1$ para muchas de las sustancias químicas. En tanto, la base de argumentos teóricos de Grimm and Herzfeld (1923) predice que $n = 8$. Sin embargo la Ley de volúmenes aditivos de Retger, toma a $n = 3$. Así los parámetros de red para la serie de soluciones solidas de KBr - KCl, han sido estudiados por otros autores (Havighurst, Mack and Blake, 1924), (Oberlies, 1928). En todos estos casos los datos fueron de una precisión

suficiente al implicar un exponente de $n = 1$. En los casos descritos anteriormente, las muestras de las soluciones sólidas de KBr - KCl estudiadas, todas fueron con tratamientos térmicos de 500°C.

La serie de soluciones sólidas obtenidas por mecano-síntesis y por tratamientos térmicos de 400°C/ 2 horas fueron analizadas por difracción de rayos $-X$. Primero de cada ángulo 2θ medido, el parámetro de red fue determinado y se graficó contra la función de extrapolación $\cos^2 \theta / \sin \theta$, para eliminar los errores sistemáticos. Tal análisis indicó que la incertidumbre en el parámetro de red era 0,005%. Si la incertidumbre en la composición se supone que es 0.1%, entonces se puede esperar una incertidumbre adicional en el parámetro de red de 0.005%. Así la incertidumbre esperada es entonces 0.01%.

Los valores experimentales de los parámetros de red fueron utilizados para encontrar los valores mínimos cuadrados de la exponente n los parámetros de red encontrados fueron: $a_{KCl} = 6.2927 \text{ \AA}$ con $c_1 = 1$ y $a_{KBr} = 6.5993 \text{ \AA}$ con $c_2 = 1$.

Los valores obtenidos experimentalmente de difracción de rayos $-X$ que se muestran en las tablas 1 y 2. Estos valores fueron comparados con la base de datos del International Centre for Diffraction Data, 2005, (ICDD) con las tarjetas del Powder Diffraction File (PDF) 00-041-1476 para KCl y 04-007-3149 para KBr.

Tabla 1. Datos experimentales obtenidos por difracción de Rayos $-X$ de polvos para KCl

Tabla 2. Datos experimentales obtenidos por difracción de Rayos $-X$ de polvos para KBr

| Señal de difracción | Ángulo 2θ | d_{obs} (Å) | I_{obs} (%) | hkl | Señal de difracción | Ángulo 2θ | d_{obs} (Å) | I_{obs} (%) | hkl |
|---------------------|------------------|---------------|---------------|-----|---------------------|------------------|---------------|---------------|-----|
| 1 | 24.481 1 | 3.630 1 | 1 | 111 | 1 | 23.403 5 | 3.797 8 | 18 | 111 |
| 2 | 28.345 0 | 3.145 6 | 10 0 | 200 | 2 | 27.294 1 | 3.289 0 | 100 | 200 |
| 3 | 40.507 4 | 2.225 1 | 37 | 220 | 3 | 38.507 3 | 2.325 6 | 67 | 220 |
| 4 | 47.908 7 | 1.895 6 | <1 | 311 | 4 | 45.554 2 | 1.983 3 | 8 | 311 |
| 5 | 50.168 5 | 1.815 4 | 10 | 222 | 5 | 47.169 2 | 1.898 9 | 22 | 222 |
| 6 | 58.622 1 | 1.572 6 | 5 | 400 | 6 | 55.685 3 | 1.644 5 | 9 | 400 |
| 7 | 66.370 5 | 1.407 0 | 9 | 420 | 7 | 61.380 1 | 1.509 1 | 3 | 331 |
| 8 | 73.703 1 | 1.283 4 | 5 | 422 | 8 | 63.153 3 | 1.470 8 | 23 | 420 |

Los patrones de difracción de Rayos $-X$ de polvos experimentales de KBr y KCl se muestran en las figuras 1 y 2.

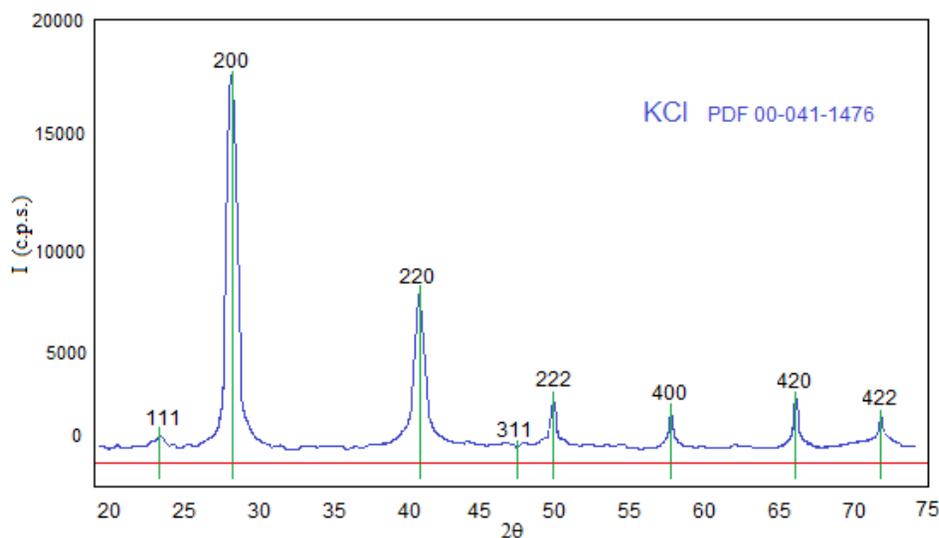


Figura 1. Patrón de difracción de KBr

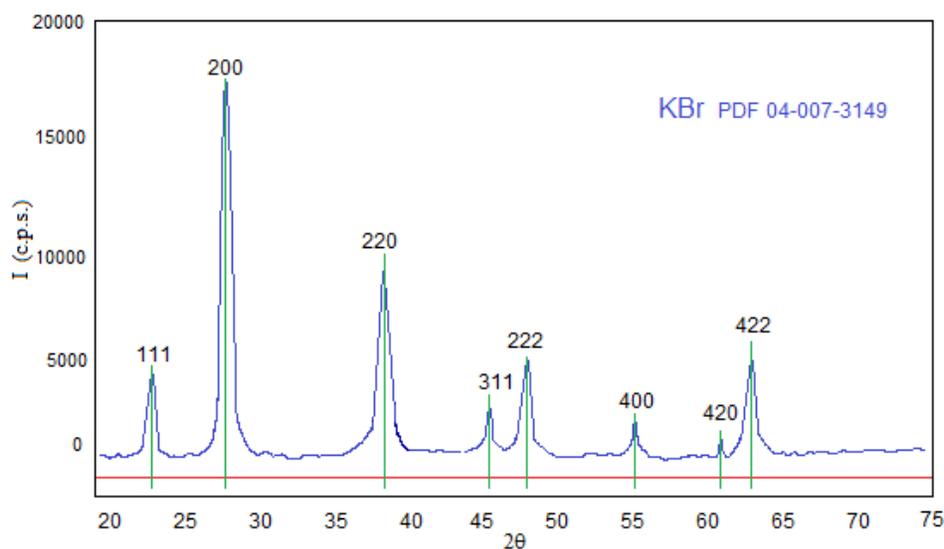


Figura 2. Patrón de difracción de KCl

En tanto en la figura 3, se exhiben los patrones de difracción de rayos – X de polvos de todas las composiciones realizadas experimentalmente, para KBr y KCl de cada una de las composiciones de acuerdo a la estequiometría $\text{KBr}_{1-x}\text{Cl}_x$; $x = 0.9, 0.8, 0.7, 0.6, 0.5, 0.4, 0.3, 0.2$ y 0.1 . Se logra apreciar que hubo una sustitución aniónica completa o total, esto es, que los iones Br^{-1} se incorporaron en la estructura del KCl en el lugar o en las posiciones del ion Cl^{-1} . Esto significa que se formó una solución sólida binaria completa, se sustituyeron todos los iones Br^{-1} por los iones Cl^{-1} en todo el intervalo de composiciones que se prepararon. El tamaño de los dos aniones está dentro del 10% uno del otro, permitiendo la sustitución completa de los iones Br^{-1} y Cl^{-1} y viceversa. El radio iónico hexacoordinado para estos dos aniones es $\text{Cl}(6) = 1.81 \text{ \AA}$, $\text{Br}(6) = 1.95 \text{ \AA}$. El número entre paréntesis es el número de coordinación.

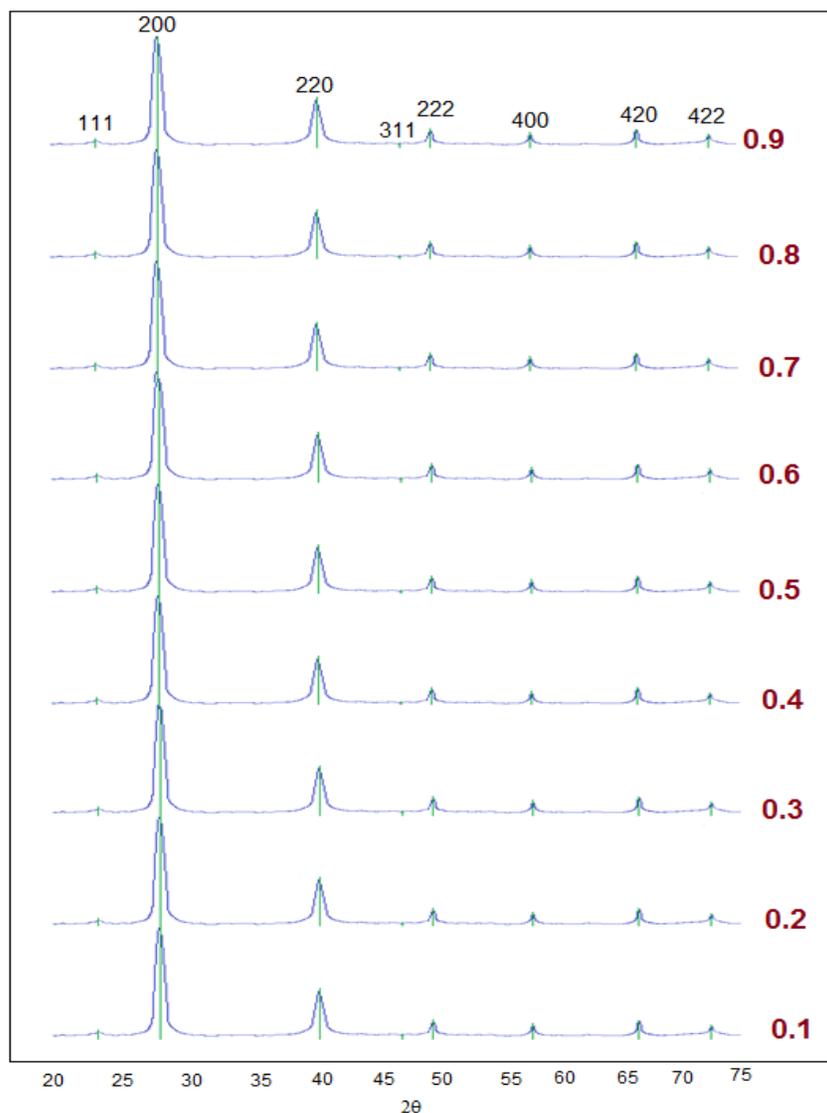


Figura 3. Patrones de difracción de rayos – X de las composiciones de $KBr_{0.6}Cl_{0.4}$

En la figura 4 se muestra el diagrama binario para KBr y KCl, se puede observar la fase formada con omisión al incorporar los iones Mn^{2+} , esta es $KBr_{0.6}Cl_{0.4}: Mn^{2+}$; cuya composición corresponde a $KBr_{1-x}Cl_x$; siendo la temperatura más baja de fusión $417^{\circ}C$ para una composición de $X = 0.4$. El tamaño de cristalito para esta fase es: $a = 6.6038 \text{ \AA}$ que concuerda en gran acercamiento con los parámetros de KBr y KCl.

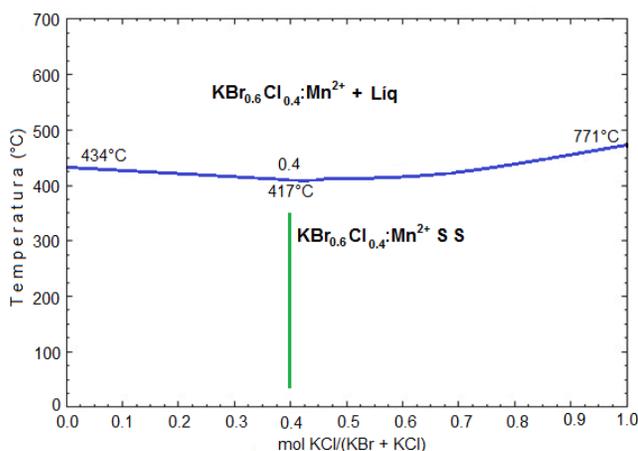


Figura 4. Diagrama de fases binario de las soluciones sólidas de KBr y KCl

La tabla 3 y la figura 5 muestran los valores del tamaño del parámetro de red y el volumen de la celda para cada composición, para graficar y comprobar la linealidad la cual indica que se trata de solución sólida continua, de acuerdo a la ley de Vegard graficando en este caso composición mol versus volumen de la celda.

Tabla 3. Tamaño de la celda y volumen para cada composición KBr-KCl

| Composición X | Parámetro de celda a (Å) | Volumen de la celda (Å) |
|---------------|--------------------------|-------------------------|
| 0.0 | 6.5818 | 285.12 |
| 0.1 | 6.5823 | 285.18 |
| 0.2 | 6.5892 | 286.08 |
| 0.3 | 6.5893 | 286.09 |
| 0.4 | 6.5905 | 286.25 |
| 0.5 | 6.5906 | 286.26 |
| 0.6 | 6.5913 | 286.72 |
| 0.7 | 6.5941 | 286.72 |
| 0.8 | 6.5993 | 287.40 |
| 0.9 | 6.5999 | 287.48 |
| 1.0 | 6.6038 | 287.99 |

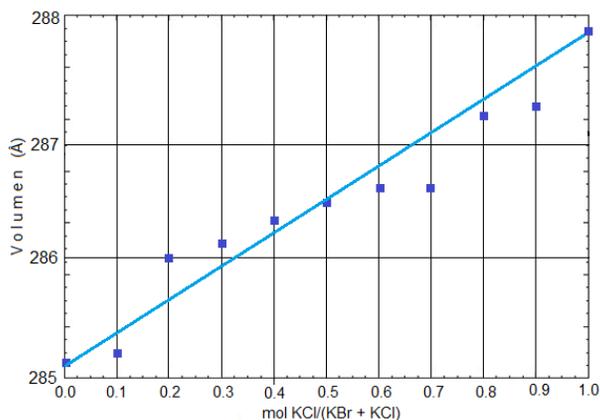


Figura 5. Ley de Vegard para KBr-KCl

Adicionalmente se preparó otra solución sólida, a la que se le denominó solución sólida con omisión. Esto es, se sustituyó un catión de mayor carga para reemplazar a los cationes de K^{+1} . La sustitución sólo se puede dar en una posición atómica, dejando así otros sitios vacantes u omitidos. Aquí se sustituyó Mn^{+2} y se obtuvo un material fotoluminiscente dando luz roja-naranja. La aplicación posible de este tipo de materiales podría ser empleada en las lámparas fluorescentes. En este tipo de lámparas la fotoluminiscencia se produce utilizando como estímulo la luz ultravioleta de alta energía, procedente de los átomos de mercurio excitados, dando lugar a luz visible al incidir sobre la pared interna del tubo recubierto con este tipo de material.

En el estudio de los espectros de termoluminiscencia y luminiscencia se identificaron procesos de excitación debido a los iones halógenos, en donde los defectos primarios corresponden a los centros

F y H. Así mismo se determinó que la emisión de 400 a 600 nm está asociada con la luminiscencia tipo n que a su vez podría asociarse a los excitones producidos por un desequilibrio debido a la incorporación de los iones Mn^{2+} . Los espectros de emisión de luminiscencia ópticamente estimulada en los cristales obtenidos de $KBr_{1-x}Cl_x$; $X = 0.4$ fue mayor que en las otras composiciones. Debido a estas propiedades, este tipo de materiales podrían ser utilizados como memorias ópticas capaces de almacenar información y así mediante fotoestimulación podría leerse la información almacenada. Así mismo, también se puede asumir que los centros F participan en la luminiscencia ópticamente estimulada en este tipo de material; también podría decirse que estos centros F participan den los procesos de recombinación responsables por la emisión termoluminiscente. La figura 6 muestra el espectro de absorción de $KBr_{0.6}Cl_{0.4}:Mn^{2+}$ irradiado con luz ultravioleta de 200 nm, durante 2 horas a temperatura ambiente, presentando máxima absorción en 608 nm con un ancho de banda de 0.36 eV, con muy buena densidad óptica.

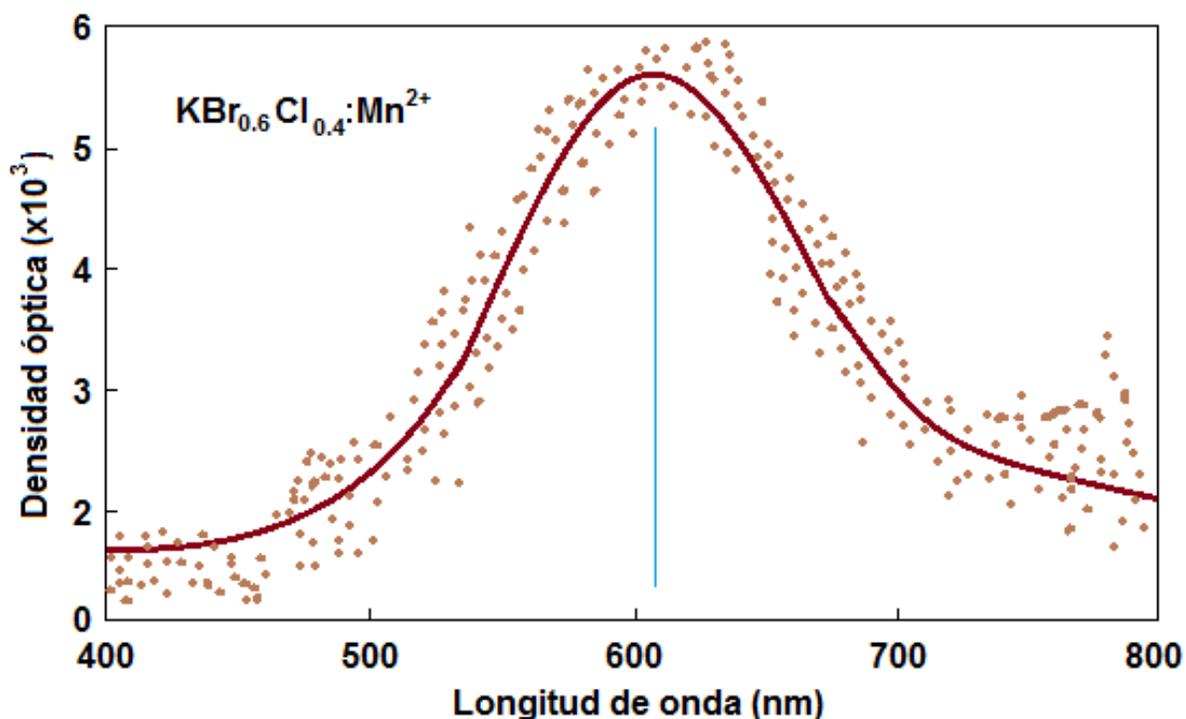


Figura 6. Espectro de absorción de $KBr_{0.6}Cl_{0.4}:Mn^{2+}$ irradiado con luz ultravioleta de 200 nm

Cuando este material $KBr_{0.6}Cl_{0.4}:Mn^{2+}$ fue excitado térmicamente se logró obtener una curva termoluminiscente. La figura 5 exhibe la densidad óptica debida a los centros F. La medición se realizó a una longitud de onda fija de 620 nm, como función de la temperatura. La figura 7 muestra la densidad óptica debida a los centros F y termoluminiscencia de $KBr_{0.6}Cl_{0.4}:Mn^{2+}$.

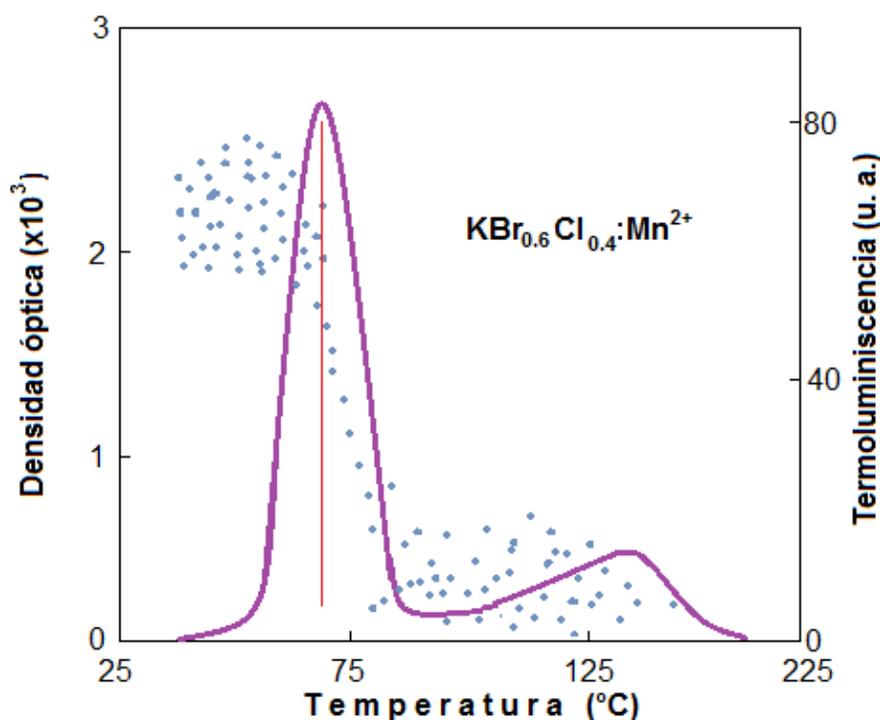


Figura 7. Densidad óptica y termoluminiscencia de $\text{KBr}_{0.6}\text{Cl}_{0.4}:\text{Mn}^{2+}$

Se logra observar que es posible irradiar esta nueva fase cristalina de halogenuros $\text{KBr}_{0.6}\text{Cl}_{0.4}:\text{Mn}^{2+}$ con energía no ionizante, produciendo el mismo efecto cuando es irradiada con rayos X , la cual es energía muy penetrante, (Barbosa et al, 1998).

CONCLUSIONES

De la síntesis de soluciones sólidas de KBr y KCl por mecano-síntesis, la fase de composición nominal $\text{KBr}_{0.6}\text{Cl}_{0.4}$, el porcentaje real en moles de KBr en KCl fue de 47.84 con incertidumbre de $\pm 0,10$ por ciento en moles. Con la técnica de mecano-síntesis se logró bajar la temperatura de obtención de las soluciones sólidas en todo el intervalo de composiciones a 400°C . Las sustituciones de Br^{-1} y Cl^{-1} dieron lugar a una solución sólida continua e isomórfica, sin cambio de fases. Se obtuvo una variación ligera en los parámetros de red para cada composición realizada. Para $\text{KBr}_{0.4}\text{Cl}_{0.6}$, el valor de $a =$ de 6.6038 \AA , este valor resulto un poco mayor a los parámetros de red de KCl y KBr, debido a las concentraciones del soluto y del disolvente. En este caso el radio iónico del Bromo es mayor al radio iónico del cloro, $\text{Br}^{-1} = 1.95 \text{ \AA} > \text{Cl}^{-1} = 1.81 \text{ \AA}$, por lo cual se puede asumir que siendo el soluto el KBr y el disolvente KCl, luego entonces la celda del soluto y la de la fase en este caso $\text{KBr}_{0.6}\text{Cl}_{0.4}:\text{Mn}^{2+}$ aumentara ligeramente. La variación de los valores de los parámetros de red en función de la composición resulto casi lineal, de acuerdo a la ley de Vegard'. Se puede decir que, que se trato de una solución sólida continua. Por lo que se obtuvieron patrones de difracción iguales en todo el intervalo de composiciones. Se entiende también que los iones Br^{-1} se encontraron ubicados al azar en la red de aniones.

Para $\text{KBr}_{0.6}\text{Cl}_{0.4}$ dopado con Mn^{2+} ; el ión manganeso de mayor carga que el ión potasio K^{+1} logro sustituirse solo en una posición atómica, dejando así vacancias o lugares omitidos. Debido a esta sustitución de Mn^{2+} fue posible obtener un material fotoluminiscente con luz visible roja-naranja al ser

estimulada con radiación ultravioleta. En los espectros de termoluminiscencia y luminiscencia, los procesos de excitación se debieron a los iones halógeno con defectos primarios que son los centros F, esta emisión ocurrió en el intervalo de 408 nm pudiéndose asociar a excitones producidos por un desorden por la incorporación de los iones Mn^{2+} . Para la composición de $X = 0.4$ la luminiscencia ópticamente estimulada fue mayor comparada con las otras composiciones, asumiendo que los centros F participan en este fenómeno así como en los procesos de recombinación responsables por la emisión termoluminiscente.

REFERENCIAS

- Barboza-Flores M., Meléndez R., Pérez-Salas R., Aceues R., Piters T. M., Castañeda B., Muñoz J. A., and Aguirre de Career I. (1998). *Radiation Measurements*, 29, 487 (1998).
- Durham, G. S. and Hawkins, J. S. (1951). *J. Chem Phys.* 19, 149.
- Grimm, H. G. and Herzfeld, K. F. (1923), *Z. Phys*, 16, 77.
- Havighurst, R. J., Mack, E. and Blake, F. C. (1924), *J. Amer. Chem. Soc.* 46 (11), 2368-2374.
- ICDD Powder Diffraction File, (2005) International Centre for Diffraction Data, 12 Campus Boulevard, Newton Square, 19073-37720.
- Overlies, F. (1928), *Ann. Phys. Lpz.* 87, 238.
- Peña Rodríguez Víctor Antonio y Quispe Marcatoma Justiniano, (2002). Aplicación de la mecanosíntesis en la producción de materiales magnéticos blandos, *CSI Boletín* 52, Facultad de ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, pp 24 – 27.
- Polonio, B. J. (1981). *Métodos de difracción de rayos – X: Principios y aplicaciones*, Madrid: Ed pirámide, p 461.
- Retgers, Alan, (1971). *Volúmenes aditivos y no aditivos*. Chemist Centre, New Jersey Chemical School, *Handbook of Chemical liquids*, 231-250.
- Shannon, R. D. and Prewitt, C. T. (1969), *Effective Radii in Oxides and Fluorides*, *Acta Crystallography*, B 25, pp 925 -927.
- Vegard L. (1921), *Z. Phys.* 5, 17; (1928), *Kristallogr.* 67, 239.