

تحقیق رادبو کریستالوگرافیک در باره استروکتور اسپینل‌ها

نوشته‌ی

دکتر حسین عرفانی

استادیار دانشکده علوم

گروه اسپینل شامل عده‌ای ترکیبات طبیعی و سنتتیک ایزومرف است که با فرمول کلی $R^{2+}R_2^{3+}O_4$ معرفی شده‌اند که در آن R^{2+} بعنوان یونهای دوظرفیتی مانند ... Fe, Mg, Mn, Zn, Ni, Co و R^{3+} بعنوان یونهای سه ظرفیتی مانند ... Al, Fe, Cr, Mn, \dots در ساختمان بلورین کانی‌های مختلف این گروه وارد میشوند. در گروه اسپینل سه دسته مهم از همدیگر متمایز می‌گردند که هر یک بانام سردسته خود مشخص میشود. این سه دسته عبارتند از:

۱- دسته اسپینل که کانی‌های آن بشرح زیر شناخته شده‌اند:

اسپینل (Spinel) $MgAl_2O_4$

هرسی نیت (Hercynite) $(Mg, Fe) Al_2O_4$

گالاگزیت (Galaxite) $MnAl_2O_4$

گانهیت (Gahnite) $(Zn, Mn)(Al, Fe)_2O_4$

پلئوناست (Pleonaste) $(Mg, Mn)(Al, Fe)_2O_4$

کلرواسپینل (Chlorospinel) $Mg (Al, Fe)_2O_4$

۲- دسته ماگنتیت (Magnetite) که شامل کانی‌های زیر است:

ماگنتیت (Magnetite) $Fe Fe_2O_4$

ماگنزیوفریت (Magnesioferrite) $MgFe_2O_4$

ژاکوبسیت (Jacobsite) $MnFe_2O_4$

ترووریت (Trevorite) $NiFe_2O_4$

تیتانوماگنتیت (Titanomagnetite) $TiFe_7O_{15}$

پیکوتیت (Picotite) $(Fe, Mg)(Fe, Cr)_7O_{15}$

فرانکلینیت (Franklinite) $(Zn, Mn)Fe_7O_{15}$

۳- دسته کرومیت که شامل کانی‌های زیر است و در طبیعت فقط بلورهای مختلط آنها پیدا میشوند:

کرومیت (Chromite) $FeCr_2O_4$

ماگنزیوکرومیت (Magnesiochromite) $MgCr_2O_4$

کرومیت منگنزدار $MnCr_2O_4$

کرومیت نیکل دار $NiCr_2O_4$

کرومیت کبالت دار $CoCr_2O_4$

کرومیت کادمیوم دار $CdCr_2O_4$

گروه اسپینل یک نمونه تیبیک برای معرفی ایزومرفیسم دوجهتی است، زیرا در استروکتور کانیهای آن نه تنها یون‌های دو ظرفیتی و یا سه ظرفیتی بین خود بلکه همزمان با آن یونهای دو و سه ظرفیتی جانشین همدیگر نیز میگردند. این جایجا شدن یونها تغییری در استروکتور کانی‌های مربوطه ایجاد نمیکند ولیکن ثابت شبکه‌ای آن یعنی پارامتر a (۱) بطور قابل توجهی تغییر می‌یابد. مثلاً ثابت شبکه‌ی a برای خود اسپینل 80.81 انگستروم، برای ماگنتیت 83.96 انگستروم و برای کرومیت بمقدار 82.71 انگستروم محاسبه شده است. در هر یک از این کانی‌ها با تغییر نسبت مواد در ترکیب آنها وهم‌چنین تغییر نسبت جایجایی یون‌ها در موقعیت‌های مختلف شبکه، مقدار a تغییر می‌یابد.

بلورشناسی مورفولوژی اسپینل‌ها :

سیستم تبلور: کوبیک (مکعب)؛ کلاس تبلور: هگزاکتائدریک؛ عناصر تقارنی :

$$3A^4 \perp 3E_h, 4A^3, 6A^2 \perp 6E, c$$

فرم‌هایی که در بلورهای اسپینل معمولاً تشکیل میشوند: اکتائدر (هشت سطحی) با اندیس

$\{111\}$ ؛ هگزاکتائدر (سطوح مکعب) با اندیس $\{100\}$ ؛ دودکتائدر رومبوئیدال با اندیس $\{110\}$ و ترکیب فرم‌های فوق‌الذکر.

نوع ماکل: ماکل اسپینل با سطح ماکل و سطح نمو (111) .

کریستالوشیمی و مشخصات استروکتور اسپینل‌ها :

استروکتور اسپینل‌ها در سال ۱۹۱۵ بوسیله براگ (W.H. Bragg) بصورت زیر معرفی شده است:

سلول اولیه مکعب جسم دارای ۸ مولکول است و از شبکه‌های مکعبی ساده دارای سطوح

مزکزدار (۲) تشکیل شده است.

1) Lattice Dimension

2) Face centred space lattice

گروه فضائی آن^(۱) : $O_h^v, Fd\bar{3}m$

موقعیت یونها :

$$16(R^{000}) = 16d ; \frac{0}{8}, \frac{0}{8}, \frac{0}{8} \dots$$

$$8(R^{00}) = 8a ; \cdot \quad \cdot \quad \cdot$$

$$24 O = 24e ; \times \quad \times \quad \times$$

درواقع استروکتور اسپینل عبارت از یک بسته متراکم یون های اکسیژن است^(۲) که شبکه مکعبی آنرا تشکیل میدهند و در آن یون های دوظرفیتی معمولاً در موقعیت تتراآندریک و یون های سه ظرفیتی در موقعیت اکتاآندریک قرار میگیرند. فرمول کریستالوشمیک جسم باین جهت بصورت $R_{24}O_4[R_{16}]_4[R_{16}]_4O_4$ نمایش داده شده است.

مقدار X که موقعیت یون های اکسیژن را مشخص می کند از زمان براگ بمقیاس $\frac{3}{8}$ بصورت عدد استاندارد بکار برده شده است. در سال ۱۹۳۲ ماخاچکی (F. Machatschki) ثابت کرد که با قبول مقدار X بمقیاس $\frac{3}{8}$ فاصله کاتیون - آنیون در شبکه اسپینل با یک نوع عدم تطبیق در محاسبات آن روبرو میشود. عدم تطابق از آنجا ناشی میشود که نسبت R^{00} / R^{000} یعنی نسبت یونهای دوظرفیتی به سه ظرفیتی در اسپینل های طبیعی بهیچوجه ثابت نیست. بعبارت دیگر تجزیه شیمیائی این کانی ها نشان میدهد که همواره مقدار یونهای سه ظرفیتی بیشتر از اندازه ای است که معمولاً نسبت R^{00} / R^{000} در فرمول ایده الی $R^{00} R^{000}O_4$ تعیین میکند. مقدار اضافی یونهای سه ظرفیتی بجه نحو در شبکه اسپینل وارد میشود و در چه موقعیتی قرار می گیرد مسئله ای است که مدت ها برای تجزیه و تحلیل آن بحث شده است. در این مورد باید از مطالعات و تحقیقات سه دانشمند مینرالوژی Rankin (۱۹۱۶) و Merwin (۱۹۱۶) و F. Rinne (۱۹۲۸) نام برد.

ماخاچکی در دورساله تحقیقاتی خود که در سال های ۱۹۳۱ و ۱۹۳۲ انتشار داده است باین نتیجه رسیده است که یون های دو ظرفیتی و سه ظرفیتی بدون هیچ نظم و ترتیبی از نظر موقعیت ، در شبکه تبلور اسپینل پخش میشوند و عدم تطابق فاصله آنیون - کاتیون با نسبت ایده الی یونهای دوظرفیتی به یون های سه ظرفیتی فرع همین موضوع است. زیرا این دونوع یون بمناسبت تشابه شعاع یونی آنها بطور نامحدودی جانشین همدیگر میشوند و بطوری که میدانیم همین موضوع در نوشتن فرمول صحیح کانی ها مدت ها اشکالات زیاد ایجاد کرده بود که از سی سال پیش باینطرف با پیدایش نگارش فرمول کانی ها بر اساس کریستالوشیمی بخوبی حل شد.

موضوع مورد بررسی در این مقاله :

موضوع مورد تحقیق در این مقاله محاسبه دقیق مقدار X یعنی پارامتر یون اکسیژن است که با تعیین آن یک نتیجه کلی برای پخش یون ها در استروکتور جسم نیز بدست آوردیم. برای این منظور قبلاً یک کانی از انواع

1) Space group

2) Close packed cubic structure

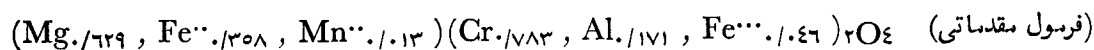
اسپینل‌ها را بطور دقیق از طریق شیمیائی تجزیه کردیم و بعد با ایجاد فرمول‌های مختلف از نظر امکانات مختلف پخش یون‌ها در شبکه، برای مقادیر مختلف X، از طریق رادیو کریستالوگرافی مقدار شدت (I) را بطریقه محاسبه ریاضی و بعد از طریق فوتومتری، پلانومتری و انتگرال سطوح حاصل از منحنی‌های اسپکترهای آن بدست آوردیم. محاسبه شدت از سه طریق اخیر را بنام شدت حدسی می‌نامیم. هر جا که شدت محاسبه شده از طریق ریاضی با شدت‌های حدسی تطبیق کرد مقدار X بکار برده شده را بعنوان پارامتر دقیق یون اکسیژن معرفی و نتایج کلی آن را بررسی نمودیم.

کانی مورد مطالعه

یک نمونه کرومیت از معدن فرومد (نزدیک سبزوار) برای مطالعه انتخاب شد. کانی‌های همراه آن از قبیل سرپانتین، کلریت، ماگنیت، دولومیت... بدو با یک دیاگرام پودر بطریقه دیفراکتومتری مشخص شدند و بعد بوسایل مناسب فیزیکی و شیمیائی از کرومیت جدا گردیدند. نمونه مورد تجزیه که خلوص آن با یک دیاگرام دیفراکتومتری تأیید شد بطریقه شیمیائی و بطور کمی تجزیه شد. از تجزیه شیمیائی این نمونه نتیجه زیر بدست آمد:

مقدار درصد	مواد تشکیل دهنده
۶۱,۱۲	Cr _۲ O _۳
۹,۰۰	Al _۲ O _۳
۳,۷۸	Fe _۲ O _۳
۱۲,۶۶	FeO
۱۳,۰۰	MgO
۰,۵۳	MnO

فرمول شیمیائی جسم که از محاسبه نسبت مولکولی یون‌های تشکیل دهنده آن از روی فرمول ایده‌الی بدست آمد بشرح زیر است:



محاسبات:

برای مطالعه نمونه مورد نظر از گرد خالص آن در دستگاه دیفراکتومتر خود کار فیلیپس با مشخصات زیر عکسبرداری شد:

Cu K _α (λ = ۱,۵۴۰۵ Å)	نوع شعاع تابشی (۱)
Ni-Filter	نوع فیلتر (۲)
Debye-Scherrer	نوع عکس برداری

کلوروسدیم و برومات پتاسیم
۱۴ ساعت

ماده استاندارد
مدت تابش شعاع

محاسبه شدت (I) بطریقه ریاضی

شدت I برای اسپکترهای مختلف با استفاده از فرمول زیر محاسبه شد :

$$I = I_0 \cdot \frac{e^\epsilon}{m^2 C^\epsilon} \cdot \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \cdot \frac{1}{16 \pi r \sin^2 \theta \cos \theta} \cdot \lambda^3 Fe^r_{(hkl)} \cdot n \cdot \frac{1}{V^2 C} D \cdot dV$$

محاسبه شدت (I) حدسی

مقدار شدت به سه طریقه فتومتری ، پلانومتری و انتگرال سطوح اسپکترهای مختلف سنجیده شد .

تشکیل فرمولهای مختلف :

با یک محاسبه آزمایشی قدر مطلق (I) برای فرمول شیمیائی مقدماتی یعنی با منظور کردن فرمول ایده‌الی $R^{2+}O_4^{2-}$ معلوم شد که شدت محاسبه شده بهیچوجه با شدت های حدسی تطبیق نمی نماید . باین جهت نظر ما خاچکی را درباره پخش نامنظم یون ها و بالاخص یون های Fe^{2+} و Al^{3+} بکار بردیم .

برای این منظور دوازده نوع فرمول متفاوت با مراعات مقدار درصد تشکیل دهنده جسم فقط با تعویض محل یونها در موقعیت های مختلف تشکیل دادیم . بین این فرمول ها همانطور که محاسبات نشان می دهند سه فرمول مناسب تر از همه و یکی از آنها مناسبترین فرمول تعیین گردید . با قبول این فرمول شدت محاسبه شده و شدت حدسی برهم منطبق میشوند . در سه فرمول فوق الذکر نسبت پخش یونها در شبکه بترتیب زیر منظور شد :

فرمول اول :

موقعیت 16d در شبکه بوسیله Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} به نسبت ۱ : ۵ : ۷ : ۷۸

و موقعیت 8a بوسیله Al^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} به نسبت ۱۴ : ۲۲ : ۶۳

اشغال میگردد (محاسبه شدت برای این فرمول در جدول شماره ۱ آمده است).

فرمول دوم :

موقعیت 16d در شبکه بوسیله Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} به نسبت ۱۲ : ۵ : ۶ : ۷۸

و موقعیت 8a بوسیله Al^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} به نسبت ۱۰ : ۲۴ : ۶۳

اشغال میگردد (محاسبه شدت برای این فرمول در جدول شماره ۲ آمده است).

فرمول سوم :

موقعیت 16d در شبکه بوسیله Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} به نسبت ۱۱ : ۵ : ۶ : ۷۸

و موقعیت 8a بوسیله Al^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} به نسبت ۱۲ : ۲۴ : ۶۳

اشغال میشود . (محاسبه شدت برای این فرمول در جدول شماره ۳ آمده است).

تعیین پارامتر X

پارامتر X که موقعیت یون اکسیژن را تعیین میکند در کتب مختلف بصورت متنوع برای اسپینل ارائه شده است. در اینجا سعی شد با در نظر گرفتن فرمول‌های تشکیل شده، شدت را در حوزه پارامتر ۰.۳۲ تا ۰.۴۰ برای X محاسبه کرده و در صورت انطباق نسبی شدت‌های محاسبه‌ای و حدسی حوزه محاسبه را محدودتر کرده و با محاسبه دقیق‌تر بعدی مقدار X را بطور صحیح بدست آوریم.

جدول‌های شماره ۱ و ۲ و ۳ مقادیر شدت محاسبه شده از طریق ریاضی و شدت حدسی را برای فرمول‌های اول و دوم و سوم نشان می‌دهند. چون انطباق نسبی شدت‌ها در حوزه بین ۰.۳۷ و ۰.۳۹ بیشتر از سایر اعداد بکار برده شده بنظر رسید باین جهت فقط این قسمت از محاسبات در جداول مذکور نوشته میشود. با مقایسه جداول فوق ملاحظه میگردد که انطباق شدت‌ها در جدول شماره ۳ بیشتر از سایرین است و اگر همین جدول را بدقت مطالعه کنیم نکات زیر راه محاسبات بعدی را برای ما روشن می‌سازند. از جدول شماره ۳ با مقایسه ارقام شدت محاسبه شده و حدسی برای مقادیر مختلف پارامتر X نکات زیر استخراج میگردد:

$$X = 0.37 \text{ برای پارامتر X}$$

شدت محاسبه شده برای اسپیکترهای (۱۱۱)، (۲۲۴)، (۲۲۲) و (۳۳۳) بسیار کمتر از شدت‌های

حدسی است.

شدت محاسبه شده برای اسپیکترهای (۲۲۰) و (۴۴۰) کمتر از شدت‌های حدسی است. و باین ترتیب عدم انطباق دو نوع شدت کاملاً مشهود است.

$$X = 0.38 \text{ ثانیاً برای پارامتر X}$$

شدت محاسبه شده برای اسپیکتر (۱۱۱) کمتر و برای (۴۴۰) زیادتر است.

جدول شماره ۱

(hkl)	شدت حدسی	شدت محاسبه‌ای (I)		
		$X = 0.37$	$X = 0.38$	$X = 0.39$
۱۱۱	۴۹	۱۹	۳۵	۵۷
۲۲۰	۲۰	۱۵۰۵	۱۶۲۲	۲۰
۳۱۱	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰
۲۲۲	۸	۶۲۷	۷	۹
۴۰۰	۴۲	۲۹	۴۳	۴۳
۲۲۴	۵۰۸	۵۰۶	۶	۵۰۸
{ ۳۳۳ ۱۰۰	۳۹	۲۷۲۶	۳۳۲۵	۴۱۲۳
۴۴۰	۵۲	۵۰۰۳	۵۳۲۲	۵۳

جدول شماره ۲

(hkl)	شدت حدسی	شدت محاسبه‌ای (I)		
		$X = 0.37$	$X = 0.38$	$X = 0.39$
۱۱۱	۴۹	۳۲۲	۳۴۳	۵۸
۲۲۰	۲۰	۱۵۶	۱۶	۲۰
۳۱۱	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰
۲۲۲	۸	۶۶	۷	۸۸
۴۰۰	۴۲	۴۰۳	۴۲۶	۴۲۶
۲۲۴	۵۶	۵۴	۵۹	۵۷
{ ۲۲۳ ۱۵۰	۳۹	۲۷	۳۳۴	۴۱۳
۴۴۰	۵۲	۵۰	۵۲۸	۵۲۵

جدول شماره ۳

(hkl)	شدت حدسی	شدت محاسبه‌ای (I)		
		$X = 0.37$	$X = 0.38$	$X = 0.39$
۱۱۱	۴۹	۱۸	۳۶	۵۴۲
۲۲۰	۲۰	۱۶۷	۱۹	۲۰۵
۳۱۱	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰
۲۲۲	۸	۱	۸	۸۵
۴۰۰	۴۲	۳۸۲	۴۳	۴۱۵
۲۲۴	۵۸	۱	۶	۶
{ ۲۲۳ ۱۵۰	۳۹	۲۸	۳۷	۴۱۳
۴۴۰	۵۲	۴۹	۵۸	۵۲۴

ثالثاً برای پارامتر $X = 0.39$

شدت برای اسپکتر (۱۱۱) زیادتر و برای (۲۲۰)، (۲۲۲)، (۲۲۴) و (۳۳۱) کمی بیشتر است. بامقایسه این سه محاسبه نتیجه میگیریم که مناسبترین عدد برای انطباق دو نوع شدت محاسبه‌ای و حدسی درحوزه بین $X = 0.38$ و $X = 0.39$ باید قرار گرفته باشد. باین جهت درحوزه این دو مقدار، شدت را

جدول شماره ۴

(hkl)	شدت حدسی	شدت محاسبه‌ای (I)		
		$\times = 0.385$	$\times = 0.388$	$\times = 0.389$
۱۱۱	۴۹	۴۶	۴۹۲	۵۱۷
۲۲۰	۲۰	۱۸	۱۹۶	۱۹۹
۳۱۱	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰
۲۲۲	۸	۷٫۴	۸	۸٫۲
۴۰۰	۴۲	۴۲	۴۲	۴۹
۳۳۱	—	۰٫۴	۰٫۴	۰٫۵
۲۲۴	۵٫۸	۶٫۱	۵٫۹	۶
{ ۲۳۳ ۵۱۱ }	۳۹	{ ۳۷٫۲ ۳۲ } ^{۵٫۲}	{ ۳۹٫۷ ۳۵٫۲ } ^{۴٫۴}	{ ۴۰٫۵ ۳۶٫۱ } ^{۴٫۴}
۴۴۰	۵۲	۵۳	۵۲٫۱	۵۲٫۵
۱۳۵	۵	۵	۵٫۴	۵٫۶
۲۶۰	۲	۲٫۲	۲	۱٫۹
۳۳۵	۹	۱۰٫۱	۱۰٫۴	۱۰٫۵
۶۲۲	—	۰٫۵	۰٫۴	۰٫۵
۴۴۴	۶	۶٫۱	۶	۵٫۲
{ ۱۵۰ ۷۱۱ }	۳	{ ۳٫۵ ۳٫۵ } ^{۲٫۵}	{ ۳٫۴ ۳٫۴ } ^{۲٫۹}	{ ۳٫۵ ۳٫۴ } ^{۳٫۱}
۲۴۶	۳	۳	۳٫۳	۳٫۴
{ ۳۵۵ ۱۳۷ }	۲۰	{ ۱۷٫۳ ۹٫۳ } ^۸	{ ۱۷٫۳ ۸٫۸ } ^{۸٫۵}	{ ۱۷٫۱ ۸٫۵ } ^{۸٫۶}
۸۰۰	۸	۷٫۹	۷٫۸	۷٫۷
۷۳۳	—	۰٫۲	۰٫۴	۰٫۶
{ ۶۶۰ ۲۲۸ }	۲	{ ۱٫۸ ۱٫۱ } ^{۰٫۷}	{ ۲ ۱٫۲ } ^{۰٫۸}	{ ۲٫۱ ۱٫۲ } ^{۰٫۹}
{ ۵۵۵ ۱۵۷ }	۱۲	{ ۱۳٫۱ ۱۰٫۳ } ^{۲٫۸}	{ ۱۳٫۴ ۱۰٫۳ } ^{۳٫۱}	{ ۱۳٫۴ ۱۰٫۳ } ^{۳٫۱}
۴۸۰	۸	۱۱	۱۰٫۵	۱۰٫۲
۱۳۹	۱۰	۱۴٫۶	۱۵٫۶	۱۵٫۹
۴۴۸	۳۰	۳۳٫۶	۳۲٫۵	۳۱٫۹
۲۶۸	۲	۲٫۷	۲٫۶	۲٫۵
{ ۱۵۹ ۳۷۷ }	۳۵	{ ۳۳٫۷ ۴٫۹ } ^{۲۸٫۸}	{ ۳۵٫۹ ۴٫۴ } ^{۳۱٫۵}	{ ۳۶٫۳ ۴٫۲ } ^{۳۲٫۱}

برای مقادیر $X = 0.385$, $X = 0.388$ و $X = 0.389$ محاسبه کرده و با شدت حدسی مقایسه می‌کنیم. جدول شماره ۴ مقادیر شدت را برای این سه پارامتر نشان میدهد. در جدول شماره ۴ از مقایسه ارقام مربوط به شدت ملاحظه می‌گردد که برای $X = 0.388$ یک انطباق رضایت بخش بین شدت‌های محاسبه شده و حدسی حاصل می‌گردد و باین جهت پارامتر X بمقیاس ۰.۳۸۸ قابل قبول بنظر میرسد.

نتایج حاصل از این بررسی :

- ۱- پخش یونها بآنصورت که فرمول ایده‌آلی $O_6[R^{2+}]_4[R^{3+}]_2$ تعیین می‌کند در شبکه تبلور اسپینل صورت نمی‌گیرد.
- ۲- کاتیون‌های سه ظرفیتی مانند Al^{3+} و Fe^{3+} بمقدار کم در موقعیت تتراآندریک وارد می‌شوند.
- ۳- بعضی یون‌های دو ظرفیتی مانند Fe^{2+} میتوانند بمقدار کم در موقعیت اکتاآندریک وارد شوند.
- ۴- بنظر میرسد که کاتیون Mg^{2+} و Cr^{3+} بمناسبت عدم تشابه شعاع یونی معمولاً نمیتوانند بچای همدیگر وارد شوند.

تحقیقاتی در همین زمینه که مورد مطالعه قرار گرفته‌اند

- 1- Azaroff, L. V. (1959) – Formation, structure and bonding of Ni – Co – Mn – Oxide having Spinel-type Structure. Z.Krist. 112, 33–43
- 2- Barth, T.F.W. and Posnjak (1939)– Spinel Structure; with and without variate atom equipoints. Z.Krist. 82, 325–341.
- 3- Bertaut, E. F. (1951) – Sur quelques progrès recents dans la cristallographie des Spinelles, en particulier des ferrites. J.Phys. B.12, 252–255.
- 4- Bertaut. E.F. et Delmore·C (1954)– Etudes de déformations dans quelques spinelles de cuivre C.R. 239. 504–505.
- 5- Braun, P.B. (1952)– A super structure in spinels. Nature. 170, 1123.
- 6- Clark and Ally (1932)– X-Ray examination of Chrome ores Am. Min. 17. 66–74.
- 7- Erfani-Hosseini (1965)– Untersuchungen an Persischen Chromiten, Dissertation of Ph. D. Wien.
- 8- Francombe. M.H. (1957)– Lattice change in spinel-type iron chromites. J. Phys. chem. Solides 3, 37–43.
- 9- Guinier A. (1956)– Théorie et technique de la radiocristallographie. Dunod– Paris.

- 10- Haegg, G. (1935)- Die Kristallstruktur von Mg - Al- Spinellen mit Al^2O_3 -
Überschuss, u. Von $\gamma-Al^2O_3$. Z. Phys. Chem. 29. 88-94.
- 11- Harcourt, G.A. (1942)- Tables for the identification of ore minerals by X-
Ray Platters. Am. Min. 27. P.63-113
- 12- Huber, M.(1957)-Repartition statistique des cations dans le spinel $MgGa_2O_4$
C.R. 224, 2524-2526
- 13- Machtschki, F. (1931)- Zur Spinellstruktur
- 14- » » (1932) - Der Magnesium-Gallium-Spinnell. Z.Krist. Bd.
80.u.82. Heft 5-6.
- 15- International Tables for X-Ray Crystallography Vol. I, II. 1952, England.