

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мельниченко Е.И., Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Марусова Е.Ю. Термические свойства $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ // Журнал неорганической химии. – 2004. – Т. 40. – № 12. – С. 1943–1947.
2. Куриленко Л.Н., Лапташ Н.М., Меркулов Е.Б., Глушенко В.Ю. О фторировании кремнийсодержащих минералов гидрофторидом аммония // Эл. журнал «Исследовано в России». – 2002. – 130/021011. – С. 1465–1471.
3. Буйновский А.С., Гузев В.В., Дьяченко А.Н. Исследование процесса фтороаммонийной переработки топазового концентрата // Известия вузов. Физика. – 2004. – Т. 47. – № 12. – С. 76–80.
4. Химическая энциклопедия. – Т. 1. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – С. 282.
5. Рысс И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений. – М.: ГНТИХЛ, 1965. – 401 с.
6. Крысенко Г.Ф. Фтороцирконаты аммония в синтезе фторидов и технологии циркония: автореф. ... канд. техн. наук. – Владивосток, 1999. – 24 с.
7. Левченко Л.М., Митькин В.Н., Шавинский Б.М., Шелудякова Л.А., Колесов Б.А. Новые углерод-фторуглеродные нанокompозитные сорбенты для извлечения ионов натрия из водных растворов // INTERSIBFLUORINE-2006: Труды II Междунар. сибирского семинара. – Томск, 2006. – С. 153–162.
8. Демьянова Л.П., Трессо А., Бюзаре Ж. Ю., Мартино Ш., Лежён К., Маловицкий Ю.Н., Римкевич В.С. Изучение свойств аморфного кремнезема, полученного фторидным методом // Неорганические материалы. – 2009. – Т. 45. – № 2. – С. 188–193.
9. Способ переработки кремнеземсодержащего сырья: пат. 2286947 Рос. Федерация. № 2004110338/15; заявл. 05.04.2004; опубл. 10.11.2006. Бюл. № 31. – 5 с.

Поступила 29.06.2010 г.

УДК 666.291.3

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ПРЕДЕЛОВ РАСТВОРИМОСТИ ХРОМОФОРОВ В СИЛИКАТНЫХ СТРУКТУРАХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ

М.Б. Седельникова

Томский политехнический университет
E-mail: smb@mail.tpu.ru

Изучены закономерности встраивания ионов-хромофоров в зависимости от их зарядности и ионных радиусов в кристаллическую структуру природных силикатов. Сравнение параметров координационных полиэдров показало, что ионы кобальта могут встраиваться в позиции кальция и магния в структурах волластонита и диопсида, ионы хрома могут встраиваться только в позиции магния. В структуре цеолита изоморфные замещения идут за счёт обменных катионов, располагающихся в каналах и пустотах каркасной структуры. Установлено, что введение 5...10 мас. % хромофоров в сформированную кристаллическую структуру не вызывает значительных искажений вмещающей кристаллической решётки.

Ключевые слова:

Природные силикаты, хромофор, ионный радиус, кристаллическая структура.

Key words:

Natural silicates, chromophore, ion radius, crystal structure.

Введение

Основным принципом, лежащим в основе научной классификации керамических пигментов, является структурный подход, в соответствии с которым свойства пигментов, особенности их синтеза и применения зависят от типа их кристаллической структуры. Впервые классифицировать пигменты по классам кристаллических решёток, а не по окраске и хромофору было предложено С.Г. Тумановым [1]. Данная структурная классификация керамических пигментов была дополнена и расширена благодаря работам И.В. Пища, который ввёл новую, расширенную классификацию керамических пигментов [2]. Согласно этой классификации на основе силикатов могут быть получены пигменты различных цветов с температурой синтеза 1000...1250 °С.

Предложенная классификация учитывает наличие модификаторов – щелочных и щелочноземель-

ных оксидов, особенности строения кристаллических решёток. На основе силикатов изолированной структуры получают жаростойкие пигменты ярких цветов. В такой структуре возможны широкие изоморфные замещения отдельных оксидов, входящих в состав силикатов, на оксиды переходных металлов и образование твёрдых растворов. При синтезе пигментов на основе силикатов цепочечной структуры получают низкотемпературные пигменты. Цветонесущая фаза в таких пигментах представлена метасиликатами переходных металлов, красящими оксидами и твёрдым раствором $[\text{Ca}, \text{Mg}]\text{SiO}_3$. Также низкотемпературные пигменты получают на основе силикатов каркасной структуры (альбита, микроклина). Кристаллическая структура таких пигментов представлена окрашивающими комплексами d-элементов, микроклином, санидином. На основе слоистых силикатов получают жаропрочные муллитоподобной

структуры пигменты. Цветонесущая фаза представлена окрашенным муллитом, ортосиликатами d-элементов, шпинелью [2].

Цветовые свойства керамических пигментов, синтезируемых на основе структур природных силикатов, зависят от степени изоморфного замещения в структуре минерала [3].

Н.В. Беловым было сделано заключение, что строительной основой силикатов служат катионы, укладываемые в стержни из кислородных октаэдров, и к этим конструкциям лишь приспособляются кремнекислородные радикалы [4]. Цепочки, ленты, сетки и даже кольца достаточно прочны, но не жёстки и легко деформируются, приспособляясь к различным конструктивным условиям, создаваемым расположением ведущих катионов. Исходя из кристаллохимического анализа структур природных силикатов, можно сделать следующие выводы о возможностях изоморфных замещений в них.

Структуры островных и диортосиликатов — наиболее благоприятны для изоморфных замещений. В ортосиликатах отсутствуют силосановые связи, кремнекислородные тетраэдры связаны между собой через катионы посредством преимущественно ионных связей. В диортосиликатах сдвоенные тетраэдры связаны одним общим ионом кислорода. Минералы, относящиеся к островным силикатам (гранаты, цирконы, топазы и др.), известны своей разнообразной окраской благодаря наличию изоморфных примесей-хромофоров.

В структурах цепочечных и ленточных силикатов связанными являются две вершины кремнекислородных тетраэдров — в случае цепочечного строения, три вершины — в случае ленточного строения. Но подвижность цепочек и лент даёт широкие возможности для изоморфных замещений, в том числе и по гетеровалентному типу. Окраска минералов, относящихся к цепочечным и ленточным силикатам, также вызвана присутствием примесей-хромофоров. Так, например, окраска геденбергита и актинолита объясняется присутствием в них ионов железа, родонит содержит ионы марганца.

Структуры каркасных силикатов являются менее благоприятными для внедрения ионов-хромофоров. Жёсткий каркас с трудом выдерживает деформации, связанные с внедрением примесных катионов. Известны окрашенные минералы, относящиеся к каркасным силикатам: ортоклаз может иметь ярко-розовую окраску, амазонит (разновидность микроклина) — бирюзовую окраску, лазурит — ярко-синюю окраску. Но минералы каркасной структуры отличаются тем, что их окраска связана не с наличием хромофоров, а с образованием дефектов в кристаллической структуре.

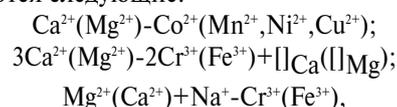
Структуры слоистых силикатов в процессе обжига перестраиваются с образованием производных кристаллических структур. Так, например, на основе талька получают пигменты со структурами метасиликата магния и форстерита [5]. В процессе перестройки возможно более интенсивное

встраивание хромофоров в производную кристаллическую структуру, чем в энергетически-стабильную кристаллическую решётку минерала, не претерпевающего изменений.

Экспериментальная часть

Целью представленной работы было исследование количественных пределов изоморфных замещений, происходящих в структуре природных минералов при внедрении в них ионов-хромофоров в процессе синтеза керамических пигментов. На данном этапе объектами исследования были выбраны природные минералы, структуры которых при нагревании до оптимальной температуры синтеза пигментов не претерпевают перестройки: волластонит, диопсид, цеолит. Химический и минеральный состав исходных сырьевых материалов представлен в табл. 1.

В качестве возможных изоморфных пар предполагаются следующие:



где $[\]$ — катионная вакансия.

Таблица 1. Химический и минеральный состав исходного сырья

Сырьё	Содержание минерала, %	Содержание компонентов, мас. %							$\Delta m_{\text{прж}}$, %
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	R ₂ O	
Слюдянский волластонит	95	51,70	0,11	46,48	1,23	—	—	0,16	0,32
Слюдянский диопсид	96	53,44	0,20	26,23	17,90	0,10	0,09	0,11	1,93
Холинский цеолит	95	67,00	12,83	1,20	—	—	0,51	5,95	12,51

Хромофоры вводили в состав пигментов в количестве 3...15 мас. %, в пересчёте на оксид. Температура обжига пигментов на основе волластонита и диопсида составляла 1100...1200 °С, пигментов на основе цеолита (клиноптилолита) — 1000...1050 °С.

Исследования сравнительной способности к поглощению ионов-хромофоров кристаллическими решётками волластонита, диопсида, цеолита (клиноптилолита) проводили на примере ионов кобальта, хрома.

Кристаллическая структура диопсида представлена зигзагообразными цепочками из Mg-октаэдров, инкрустированными с двух сторон Ca-полиэдрами и объединёнными между собой параллельными им [Si₂O₆]-цепочками [6]. Многогранники ионов Ca представляют собой весьма искажённый октаэдр, приближающийся по форме к томсоновскому кубу с координационным числом 8. Диопсид относится к силикатам, содержащим в своих структурах небольшие катионы, рёбра полиэдров вокруг которых соизмеримы с рёбрами [SiO₄]-тетраэдров. Отдельные полиэдры крупных катионов не оказы-

вают существенного влияния на геометрию Si-O-радикалов.

Основу структуры волластонита составляют ленты из крупных Ca-октаэдров, рёбра которых (~0,37 нм) не соизмеримы с рёбрами [SiO₄]-тетраэдров (~0,26 нм) [6], поэтому они сочетаются с диортогруппой [Si₂O₇].

Таблица 2. Размеры ионных радиусов катионов, $r_{\text{кат}}$, расстояния между катионом и анионом $R_{\text{кат-O}^{2-}}$, параметры координационных полиэдров катионов

Катион	$r_{\text{кат}}$, нм (по Полингу)	$R_{\text{кат-O}^{2-}}$, нм	Параметры октаэдра, нм	
			Сторона	Диagonalь
Ca ²⁺	0,099	0,239	0,338	
Mg ²⁺	0,065	0,205	0,290	0,410
Co ²⁺	0,072	0,212	0,300	0,424
Cr ³⁺	0,055	0,195	0,276	0,390

Внедрение хромофоров в решётки природных минералов происходит в определённых позициях. Сравнение параметров координационных полиэдров ионов кальция, магния, кобальта, хрома (табл. 2) показывает, что ионы кобальта могут встраиваться в позиции кальция и магния в структурах волластонита и диопсида. Ионы хрома могут встраиваться только в позиции магния, поскольку с кальцием слишком велики различия в ионных радиусах.

В структуре цеолита изоморфные замещения идут за счёт обменных катионов, располагающихся в каналах и пустотах каркасной структуры.

Для определения пределов растворимости ионов-хромофоров в структурах природных минералов пигменты исследовали с помощью рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-3М), ИК-спектроскопии (ИК-Фурье спектрометр Nicolet 5700 – научно-аналитический центр ТПУ).

Результаты

Размеры ионных радиусов ионов Co²⁺ и Mg²⁺ близки, соответственно, 0,072 и 0,065 нм (по Полингу). На рентгенограммах холостых проб волластонита, диопсида, прокалённых при температуре 1200 °С, присутствуют рефлексы, налагающиеся на дифракционные максимумы, характерные для оксида кобальта CoO, поэтому о наличии его в свободной форме в пигментах можно судить лишь по изменению интенсивности этих рефлексов в сравнении с интенсивностями дифракционных максимумов в исходном минерале. На рис. 1 изображены зависимости изменения абсолютной интенсивности дифракционных максимумов, характерных для оксидов CoO и Cr₂O₃ от содержания этих оксидов в составе пигментов со структурами диопсида, волластонита, цеолита.

Анализ рис. 1 позволяет сделать вывод о том, что для волластонитовых и диопсидовых кобальтсодержащих пигментов интенсивность рефлексов CoO, практически не изменяется по сравнению с интенсивностью аналогичных рефлексов на дифрактограммах исходных минералов. Для цеолито-

вых пигментов наблюдается некоторое повышение интенсивности дифракционного максимума $d=0,245$ нм при увеличении содержания CoO. Для хромсодержащих пигментов наблюдается увеличение интенсивности дифракционных максимумов оксида хрома при повышении его концентрации в пигментах. Некоторое снижение интенсивности при больших концентрациях оксидов хромофоров объясняется снижением общей интенсивности дифракционных максимумов, что свидетельствует о разупорядочении кристаллической структуры и снижении кристалличности [7].

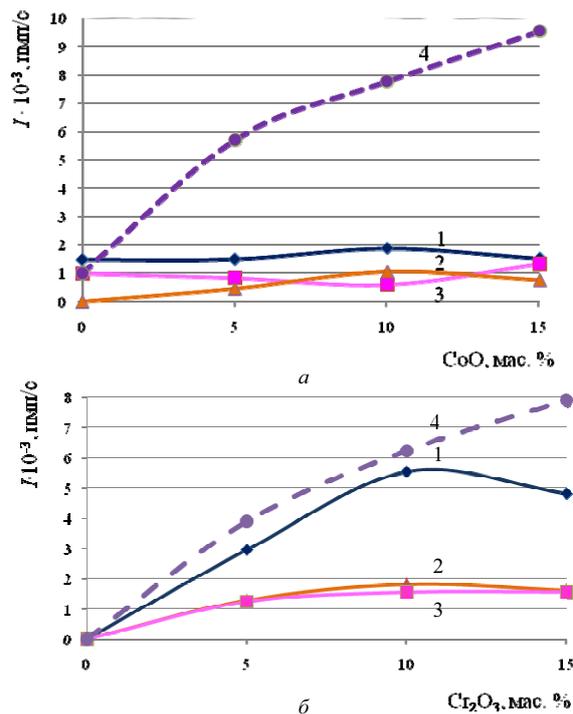


Рис. 1. Изменение абсолютной интенсивности, I , имп/с, дифракционных максимумов, характерных для: а) CoO, $d=0,245$ нм и б) Cr₂O₃, $d=0,267$ нм в зависимости от содержания данных оксидов в пигментах на основе: 1) волластонита; 2) цеолита; 3) диопсида; 4) модельных составов

Для уточнения количественных пределов встраивания хромофоров в структуру минералов исследовали модельные составы – механические смеси диопсида, прокалённого при температуре 1200 °С с оксидами CoO и Cr₂O₃. Количество каждого оксида в пробе варьировалась от 5 до 15 мас. %. Анализ рентгенограмм показывает, что уже при содержании оксида-хромофора в смеси 5 мас. % интенсивность характерных для него рефлексов значительно выше, чем в пигменте с такой же концентрацией хромофора, полученном в результате твердофазного синтеза (рис. 1). Лишь для волластонитовых хромсодержащих пигментов наблюдается похожая зависимость, как и для смеси диопсида с оксидом хрома, что свидетельствует о трудном встраивании ионов Cr³⁺ в структуру волластонита.

Влияние ионов-хромофоров на формирование кристаллической структуры пигментов иллюстри-

рует рис. 2, показывающий изменение абсолютных интенсивностей основных дифракционных максимумов, характерных для диопсида, $d=0,299$ нм, волластонита, $d=0,323$ нм, цеолита (клиноптилолита), $d=0,412$ нм в зависимости от содержания хромофоров в пигментах. Ионы Co^{2+} легче встраиваются в структуру минералов, чем Cr^{3+} , образуя твёрдый раствор. Кроме того, ионы кобальта в небольших количествах (5 мас. % в пересчёте на оксид) оказывают минерализирующее воздействие на формирование структуры диопсидовых и волластонитовых пигментов, о чём свидетельствует повышение интенсивности характерных рефлексов соответствующих минералов. Увеличение концентрации CoO до 15 % не приводит к распаду твёрдого раствора, но вызывает искажение кристаллической решётки, что подтверждается смещением основных дифракционных максимумов и понижением их интенсивности [7].

Фазовый состав хромосодержащих пигментов представлен основным минералом и оксидом хрома в свободном виде. Введение хрома в волластонитовую структуру в количестве более 5 мас. % вызывает резкое снижение интенсивности волластонитовых пиков.

Результаты рентгенофазового анализа подтверждаются данными ИК-спектроскопии (рис. 3). На спектрах волластонитовых образцов полоса поглощения в области $1096...1072$ cm^{-1} соответствует асимметричным валентным колебаниям вдоль связей ν_{as} (Si-O-Si), полосы поглощения в области $900...990$ cm^{-1} – симметричным колебаниям ν_s O-Si-O. Полосы поглощения 722 и 646 cm^{-1} соответствуют симметричным валентным колебаниям вдоль ν_s (Si-O-Si). Полосы, соответствующие деформационным колебаниям связей δ (Si-O) накладываются на полосы поглощения валентных связей ν (M-O) в области $450...500$ cm^{-1} [8, 9].

На спектрах отражения кобальтсодержащих пигментов снижение интенсивности полос поглощения $1096...1072$ cm^{-1} свидетельствует об искажениях в структуре кремнекислородных тетраэдров, о возможном разрыве связей Si-O-Si между тетраэдрами при встраивании ионов кобальта. Появление новых полос поглощения в областях $843...839$, $625...630$ cm^{-1} у волластонитовых пигментов свидетельствует об образовании новых связей в цепочках тетраэдров. Свидетельством образования новых связей M-O являются новые полосы поглощения $502...509$, $453...459$ cm^{-1} . Наибольший интерес в спектрах поглощения метасиликатов представляет область $750...550$ cm^{-1} . Число частот в этой области позволяет судить о числе тетраэдров в периоде повторяемости цепочки [8]. В волластонитовой цепочке период повторяемости три тетраэдра, в пироксеновой цепочке – два тетраэдра [4, 6]. Появление четвёртой полосы поглощения в области $625...630$ cm^{-1} у кобальтсодержащих волластонитовых пигментов связано с увеличением числа тетраэдров в периоде повторяемости волластонитовой цепочки.

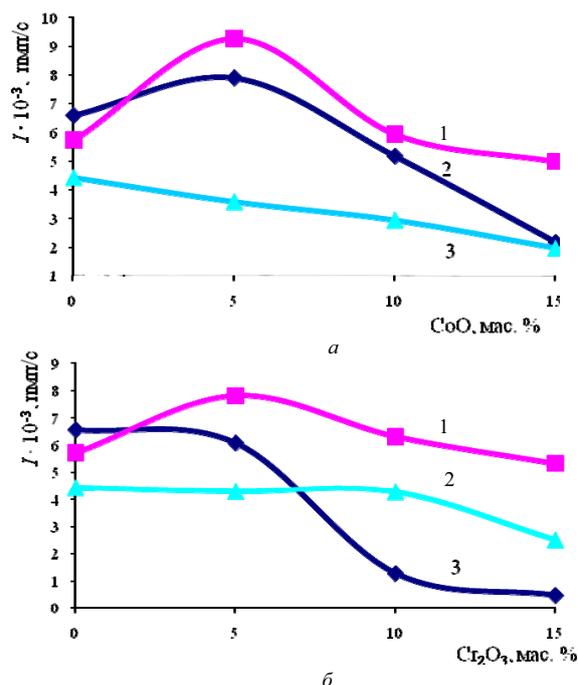


Рис. 2. Изменение абсолютной интенсивности I , imp/c , дифракционных максимумов: 1) диопсид, $d=0,299$ нм; 2) волластонит, $d=0,323$ нм; 3) цеолит, $d=0,412$ нм в зависимости от содержания: а) CoO и б) Cr_2O_3 в пигментах

ИК-спектры диопсидовых образцов содержат полосы поглощения в области $850...1200$ cm^{-1} , характеризующие асимметричные колебания O-Si-O и Si-O-Si, полосы поглощения в области $630...700$ cm^{-1} , соответствующие колебаниям в цепочке, два максимума поглощения 796 , 780 cm^{-1} , характерные для пироксенов, а также полосы поглощения в области $405...520$ cm^{-1} , специфичные для деформационных δ (Si-O) и валентных ν (M-O) колебаний в пироксенах [8]. В спектрах кобальтсодержащих диопсидовых пигментов наблюдается смещение полосы поглощения $1159,7$ cm^{-1} в более длинноволновую область, исчезновение максимумов $859,9$ и $780,1$ cm^{-1} , возникновение новых полос поглощения в области $881...883$ cm^{-1} , связанных с искажением и перестройкой в структуре $[SiO_4]$.

Сравнивая спектры поглощения волластонитовых и диопсидовых образцов можно сделать вывод, что на спектрах поглощения диопсидовых пигментов не наблюдается больших изменений в области $600...800$ cm^{-1} , характеризующей колебания в цепочках. Возможно, деформационные изменения в структуре волластонита связаны с тем, что процесс встраивания хромофоров происходит частично за счёт замещения ионов кальция, частично – за счёт внедрения в междоузлия в области кремнекислородного мотива.

Выводы

1. Изучены закономерности встраивания ионов-хромофоров в зависимости от их зарядности и

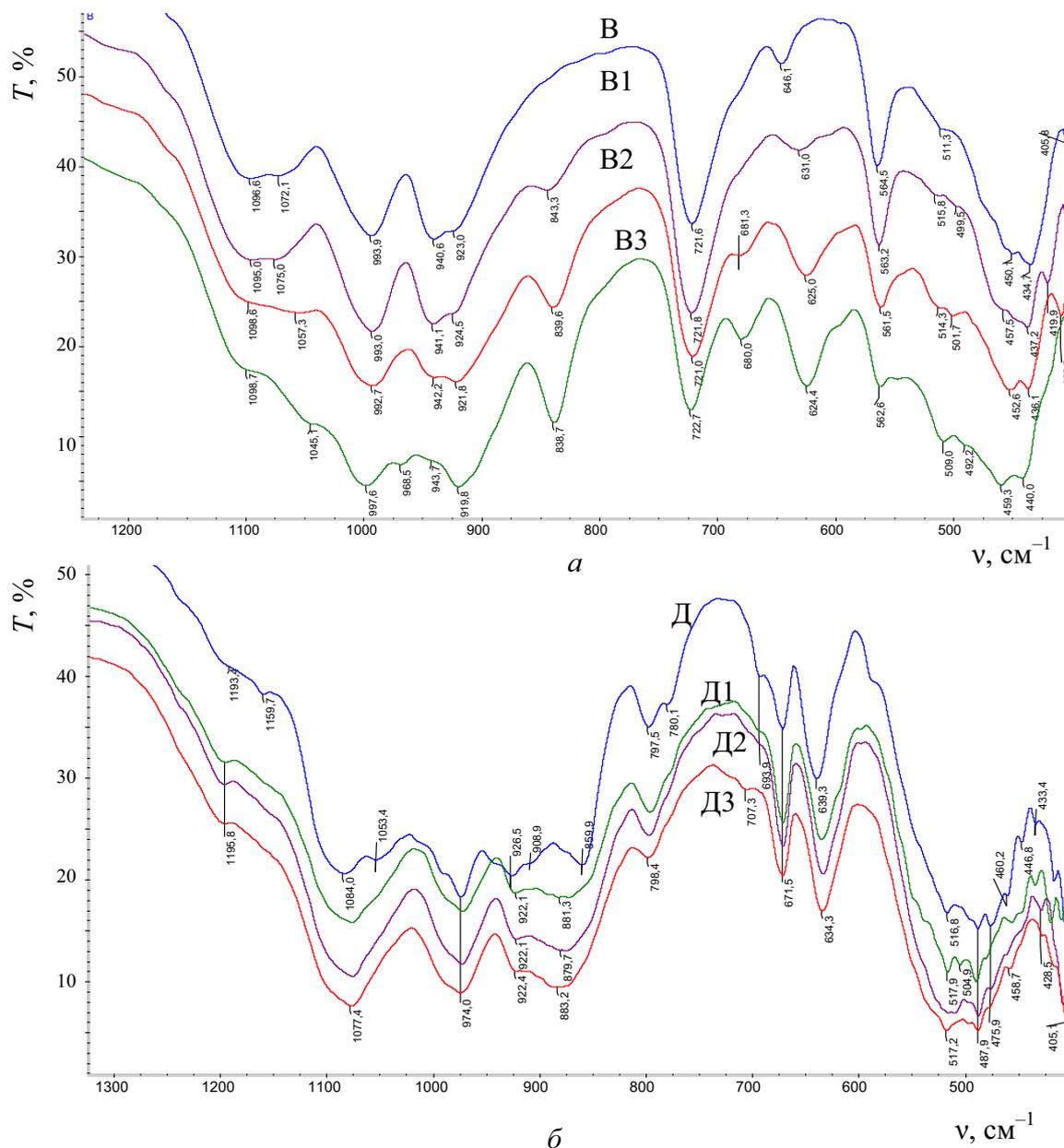


Рис. 3. ИК-спектры пропускания $T, \%$ wollastonитовых и диопсидовых проб, а также кобальтсодержащих пигментов на основе wollastonита (а) и диопсида (б); В, Д – пробы wollastonита, диопсида; В1, Д1 – пигменты, содержащие 5 мас. % CoO ; В2, Д2 – пигменты, содержащие 10 мас. % CoO ; В3, Д3 – пигменты, содержащие 15 мас. % CoO ; температура обжига 1200°C

- ионных радиусов в кристаллическую структуру природных силикатов.
- Сравнение параметров координационных полиэдров показало, что ионы кобальта могут встраиваться в позиции кальция и магния в структурах wollastonита и диопсида, ионы хрома могут встраиваться только в позиции магния. В структуре цеолита изоморфные замещения идут за счёт обменных катионов, располагающихся в каналах и пустотах каркасной структуры.
- Установлено, что введение 5...10 мас. % хромофоров (в пересчёте на оксид) в сформированную кристаллическую структуру не вызывает значительных искажений вмещающей кристаллической решётки.
- Минимальный предел встраивания трёхзарядных катионов для wollastonитовой структуры не более 5 мас. %. При повышении концентрации хромофоров свыше 10 мас. % происходит искажение и разупорядочение исходной кристаллической структуры, либо выделение хромофоров в свободной форме в виде оксидов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Туманов С.Г. Новые пути синтеза и классификации керамических пигментов // Стекло и керамика. – 1967. – № 6. – С. 33–35.
2. Пиц И.В., Масленникова Г.Н. Керамические пигменты. – Минск: Вышэйшая школа, 1987. – 131 с.
3. Pogrebenkov V.M., Sedel'nikova M.B., Vereshchagin V.I. Ceramic pigment based on calcium-magnesium silicates // J. Glass and Ceramics. – 1996. – № 53. – P. 30–32.
4. Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. – М.: Недра, 1976. – 344 с.
5. Погребенков В.М., Седельникова М.Б., Верещагин В.И. Керамические пигменты на основе талька // Стекло и керамика. – 1997. – № 11. – С. 17–20.
6. Егоров-Тисменко Ю.К. Кристаллография и кристаллохимия. – М.: Изд-во КДУ, 2005. – 592 с.
7. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1976. – 185 с.
8. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. – М.: Изд-во МГУ, 1977. – 176 с.
9. Мананков А.В., Горюхин Е.Я., Локтюшин А.А. Волластонитовые, пироксеновые и другие минералы из промышленных отходов и недефицитного природного сырья. – Томск: Изд-во ТГУ, 2002. – 168 с.

Поступила 28.05.2010 г.

УДК 546.05/06+546.41?185

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЫЧНОГО И КАРБОНАТЗАМЕЩЕННОГО ГИДРОКСИЛАПАТИТА

Т.С. Петровская, Л.А. Рассказова*, К.С. Куляшова**, Н.М. Коротченко*, Ю.П. Шаркеев**, В.В. Козик*

Томский политехнический университет

*Томский государственный университет

E-mail: korotch@mail.ru

**Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск

Проведен жидкофазный синтез образцов гидроксилапатита, в том числе модифицированных карбонат-ионом. Определены элементный и фазовый состав продуктов синтеза, их растворимость в воде при 20 °С в сравнении с аллогенным (биологическим) гидроксилапатитом. Установлено, что в продукте синтеза с длительным выдерживанием в маточном растворе соотношение Ca/P наиболее близко к требуемому. Карбонатмодифицированные образцы по фазовому составу наиболее близки к аллогенному гидроксилапатиту.

Ключевые слова:

Гидроксилапатит, карбонатзамещенный гидроксилапатит, синтез, элементный и фазовый состав, растворимость.

Key words:

Hydroxylapatite, carbonat-replaced hydroxylapatite, synthesis, element and phase structure, solubility.

В последнее время в мире возрос интерес к получению материалов, способных заменить или восстановить костную ткань человека. В их числе материалы на основе различных фосфатов кальция. Наиболее распространенным является гидроксилапатит (ГА) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, представляющий собой основной неорганический компонент костной и зубной тканей. Гидроксилапатит проявляет свойства биологической совместимости, активно стимулирует рост новых клеток и тем самым восстанавливает костную ткань [1].

В медицинской практике часто применяют аллогенный (биологический) ГА, который получают из натуральных костей животных. Однако применение такого гидроксилапатита имеет ряд недостатков, основными из которых являются иммуногенность чужеродного материала, а также содержание тяжёлых металлов, которым свойственно накапливание в костях в течение жизни [1]. В связи с этим, существует необходимость замены аллогенного ГА на синтетический, который не только не уступает в своих свойствах аллогенному, но и имеет ряд преимуществ, в том числе в этических и медицинских аспектах.

Наиболее известными методами синтеза ГА являются золь-гель метод, механохимический и ряд химических методов [1–3]. Последние являются наиболее приемлемыми из-за невысокой стоимости процесса и возможности получения чистого ГА. Химические методы получения ГА можно разделить на три типа:

- «сухие» – основываются на применении твердофазных реакций в результате прокаливании при температурах 1000...1300 °С различных смесей соединений, содержащих ионы Ca^{2+} и PO_4^{3-} в определенных соотношениях. Синтез проводится в атмосфере паров воды, которая служит источником OH-групп. Этот тип методов получения ГА даёт оптимальное соотношение атомов Ca/P, но требует много времени и энергоёмок.
- гидротермальные – включают реакции, проходящие при высокой температуре и давлении. Синтез даёт необходимую стехиометрию ГА, но проводится в золотых капсулах, в результате чего такой способ получения является сложным и дорогостоящим.