

ЭЛЕМЕНТЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ СИЛИКАТОВ В ТРУДАХ РУССКИХ УЧЕНЫХ XVIII ВЕКА

Физическая химия силикатов, как самостоятельная дисциплина, выделилась из общей физической химии совсем недавно — около 20—25 лет назад. За последнее время она сделала серьезные успехи и заняла подобающее ей место среди других отраслей науки. Этому способствовали накопленный за два истекшие десятилетия богатый экспериментальный материал и многочисленные теоретические исследования в этой отрасли физической химии. На протяжении полутора десятков лет специальный курс физической химии силикатов преподается во многих высших учебных заведениях Советского Союза (Москва, Ленинград, Минск, Новочеркасск, Томск, Харьков, Киев и др.). На силикатных кафедрах этих вузов ведется большая и разносторонняя научно-исследовательская работа. За последние годы русскими авторами опубликовано несколько монографий и учебников, а также большое число статей в периодических изданиях (Доклады Академии наук СССР; Журнал прикладной химии; Труды ГОИ; Труды ГИКИ; Труды Института стекла; Труды Института цемента и т. д.). Наконец, недавно состоялось решение президиума Академии наук СССР о создании отдельного Института силикатов в составе Всесоюзной Академии наук, где физическая химия силикатов должна найти дальнейшее успешное развитие.

Следует отметить, что современному состоянию этой науки предшествовала долгая и кропотливая работа по накоплению знаний, опирающихся на многочисленные экспериментальные исследования. Прежде чем выкристаллизоваться в самостоятельную дисциплину, физическая химия силикатов долго была в «эмбриональном» состоянии, со всеми особенностями, свойственными всякому развитию: устаревшие взгляды и положения, опиравшиеся на старую лабораторную технику, сменялись новыми, построенными на более надежном эксперименте. Таким образом, современное ее состояние обуславливалось длительным предшествующим развитием и может быть понято лишь в связи с ее прошлым. В своем труде «Материализм и эмпириокритицизм» В. Л. Ленин писал, что «В теории познания, как и во всех других областях науки, следует

рассуждать диалектически, т. е. не предполагать готовым и неизменным наше познание, а разбирать, каким образом из незнания является знание, каким образом неполное, неточное знание становится более полным и более точным»¹. Это положение В. И. Ленина целиком распространяется и на физическую химию силикатов.

В русской литературе XVIII века по химии мы уже находим в трудах русских ученых элементы физической химии силикатов. Отдельные представления и понятия о силикатных материалах (стекло, фарфор и др.), о физико-химических процессах, происходящих с ними, обсуждаются по тому или иному поводу в русских научных изданиях уже в XVIII веке. Они были разбросаны в различных сочинениях и возникали по тому или иному поводу при обсуждении вопросов, касающихся свойств или производства силикатных продуктов. Часто они являлись результатом собственных наблюдений авторов в связи с их опытными работами и рождались, таким образом, непосредственно из практики.

Основоположником русской силикатной науки является М. В. Ломоносов [1, 2]. Элементы физической химии силикатов мы встречаем у него в «Курсе истинной физической химии», относящемся к 1752 году и представляющем собой, как известно, первую работу по физической химии в истории науки.

Приступая к изложению этого курса, читанного им в 1752—1754 гг. для студентов академии, Ломоносов прежде всего определяет задачи этой науки. В первом параграфе первой главы, которая называется «О физической химии и ее назначении», он пишет: «Физическая химия есть наука, объясняющая на основании положений и опытов физики то, что происходит в смешанных телах при помощи химических операций» [3]. Далее мы узнаем, что понятие «смешанного тела» полностью может быть отнесено к силикатной шихте, из которой получают при обжиге керамическую продукцию. Главу четвертую этого курса Ломоносов посвятил описанию химических операций. Перечисляя их, он останавливается на различных родах «конкреции» («срастания»). К ним относится в частности «спекание», названное Ломоносовым по-латыни «Petrificatio» (окаменение). «Конкреция состоит в том, — пишет Ломоносов, — что частички смешанного тела из состояния слабого или разрушенного сцепления переводятся в состояние более тесной взаимной связи. Зачастую размягчение составляет начало всего опыта, а конкреция — конец его; первое открывает, вторая — заключает его. Родов конкреции (срастания), которые по большей части состоят в перемене места частичек смешанного тела, мы насчитываем девять: засты-

¹ В. И. Ленин, Материализм и эмпириокритицизм, Соч., изд. 2, т. XIII, стр. 84, 1928.

вание, отвердевание, выпаривание, кристаллизация, свертывание, закаливание, спекание, остеклование и отжиг» [6].

Далее Ломоносов дает представление обо всех этих перечисленных выше девяти операциях. Остановимся на некоторых из них, имеющих прямое отношение к физической химии силикатов.

В § 69 главы IV он дает определение того, что следует понимать под «остеклованием». «Остеклование происходит, — пишет он, — когда тело в виде порошка славляется силою огня, сжижаясь в прекрасное твердое тело, которое, находясь в раскаленном состоянии, делается мягким и может вытягиваться в нити. Примеры можно видеть у стеклоделов и в лабораториях пробирных мастеров; а затем у золотых дел мастеров, которые таким путем украшают эмалью ожерелья, кольца и т. д. При помощи этой операции разнородные тела совокупляются прочной связью». Следует отметить, что во времена Ломоносова стекло относили к твердым телам и только значительно позже его стали рассматривать как аморфное состояние вещества. Называя стекло твердым телом, Ломоносов мог говорить о нем так, лишь подразумевая его механические свойства при комнатной температуре. Не лишена интереса ломоносовская характеристика стекла в отношении способности этого материала вытягиваться в нити — особенность, действительно весьма характерная для него. Несоввершенство лабораторной техники во времена Ломоносова не давало возможности понимать процесс остеклования, как изменение структуры вещества и утрату им кристаллического состояния.

В следующем параграфе (§ 70) Ломоносов переходит к спеканию, как процессу, предваряющему остеклование.

«Спекание есть перевод порошкообразного тела, замешанного с водой в тесто, которому по желанию придана известная форма, затем медленно высушенного силою огня в каменистое вещество. Эта операция отличается от остеклования тем, что при этом материя не ожижается, и этот каменистый продукт при прокаливании не размягчается и не вытягивается в нити. Примеры весьма обыкновенны у гончаров и кирпичников, но наилучшие — у изготовляющих фарфорные изделия. Результаты, в смысле образования смешанных тел, в общем, напоминают получаемые при остекловании».

Работая над получением фарфора, Ломоносов убеждался, что процесс «спекания» фарфора напоминает остеклование, но не равноценен полностью изготовлению стекла. В его «Лабораторном журнале», относящемся к 1752 году, мы встречаем записи, из которых видно, что Ломоносов сам на опыте сталкивался с постепенным переходом «спекания» в «остеклование». Фарфор

напоминал ему стекло, особенно тогда, когда происходил перегрев проб. В одном из опытов, когда фарфоровые «пробы пропали» из-за плохого качества муфеля, Ломоносов нашел в печи куски, которые были «как шпат слоеваты», а другие «мелкими поздырями раздуты». Все это доказывает, что процесс обжига фарфоровых проб зашел слишком далеко и вместо спекания получалось остеклование.

Опыты показывали, что спекание есть процесс неполного остеклования: какая-то часть (компоненты) фарфорового черепка перешла в стеклообразное состояние, а другая — осталась еще твердой, образовав смешанное тело, или, как мы сказали бы теперь, гетерогенную систему, состоящую из стеклообразной и кристаллической (твердой) фаз. Достаточно отчетливо Ломоносов выразил мысль о роли и значении стеклообразного вещества в фарфоровом черепке в своем «Письме о пользе стекла».

«Мы должны здравия и жизни часть стеклу:
Какую надлежит ему принести хвалу!
Хоть вместо оного замысловаты Хины*
Сосуды составлять нашли из чистой глины;
Огромность тяжкую плода лишенных гор
Художеством своим преобратив в фарфор,
Красой его к себе народы привлекают,
Что плавая, морей свирепость презирают.
Однако был бы он почти простой горшок,
Когда бы блеск стекла дать помощи не мог.
Оно вход жидких тел от скважин отвращает,
Вещей прекрасных вид на нем изображает,
Имеет от стекла часть крепости фарфор» [4].

Два достоинства сообщает стекло фарфору, находясь в структуре последнего. Стекло придает фарфору часть крепости его и «оно вход жидких тел от скважин отвращает». Действительно, сплавленный, остеклованный черепок фарфора отличается от пористого гончарного или фаянсового черепка большей механической прочностью и практически отсутствием пористости, т. е. неспособностью поглощать в себя жидкость. Фарфор обязан этим стеклу, как бы «пронизывающему» и «пропитывающему» все тело фарфора.

Эти взгляды Ломоносова есть не что иное, как несформулированное признание им двойственной природы фарфора, которое позже развито было в представление о его многофазной структуре. Как известно, учение о фазовом составе силикатных тел и равновесии фаз есть одна из важнейших глав физической химии силикатов. Можно считать, что идея о многофазной природе такого силикатного материала, как фарфор, уже отражалась в примитивной форме в трудах Ломоносова в середине XVIII века.

* Китайцы.

В следующем параграфе той же главы (§ 71) Ломоносов говорит об отжиге, играющем, как известно, важнейшую роль в физической химии стекла. Содержание этого параграфа таково: «Отжиг происходит, когда тело, переведенное в состояние стекла или камня, подвергается действию меньшей степени жара, чем применявшаяся для его накаливания, и охлаждается очень медленно и постепенно, чтобы обеспечить равномерное сцепление частей и уменьшить хрупкость. Кроме того, при помощи этой операции многое производится для получения окрашенных стекол не без приятного зрелища».

Здесь Ломоносов дает совершенно правильное объяснение процесса отжига и указывает, в чем заключается его цель. Не анализируя глубоко сущности явлений, происходящих в стекле при процессах его отжига или закалки, мы могли бы и в настоящее время присоединиться к ломоносовской формулировке отжига, изложенной им в «Курсе истинной физической химии».

Заслуживает особого внимания то, что Ломоносов правильно представлял себе физический смысл процесса: необходимо охлаждать стекло медленно и постепенно, чтобы «обеспечить равномерное сцепление частей», которое, в свою очередь, будет уменьшать его хрупкость. Интересно сопоставить эти формулировки Ломоносова с современными. Возьмем для этого стабильный учебник по технологии стекла для силикатных факультетов высших технических учебных заведений издания 1939 года, написанный группой ученых под редакцией проф. И. И. Китайгородского» [5]. В нем говорится следующее: «В стеклянном изделии, отформованном из вязкой стекломассы и после этого свободно остывшем, остается большое количество напряжений... Напряжения в свободно остывающем изделии распределены неравномерно, что сильно снижает его прочность... Процесс предотвращения возникновения остающихся напряжений в стекле, а также процесс уничтожения напряжений, называется отжигом стекла»

Значение отжига «для получения окрашенных стекол не без приятного зрелища» по Ломоносову становится понятным после ознакомления с его работой по получению стекол, относящихся к золотому рубину, т. е. окрашенных соединениями золота. Об этой работе можно составить представление по его «Лабораторному журналу», упоминавшемуся ранее [6]. Как мы недавно показали на основании чтения рукописей Ломоносова, он специально изучал роль отжига при изготовлении рубиновых стекол. На основании собственных практических наблюдений в своей химической лаборатории он мог, следовательно, убедиться в значении отжига для того процесса, который носит сейчас название «набегания» или «наводки» окраски и который объясняется ныне ростом коллоидальных частиц растворенного в стекле золота [7, 8, 9]. Таким образом, ломоносовская формулировка отжига стекла содержит в себе два явления: уничтожение нерав-

номерно распределенных напряжений и набегание окраски у цветных стекол.

Перейдем теперь к другому автору — И. Г. Гмелину (1709—1755 гг.), который в своих трудах также освещал отдельные вопросы, относящиеся непосредственно к физической химии силикатов.

В 1731 году в «Примечаниях к Санктпетербургским ведомостям» появляются первые статьи на русском языке, посвященные фарфору и написанные И. Г. Гмелиным, получившим в том же 1731 году в Петербургской Академии наук звание профессора химии и натуральной истории. Этот год следует считать временем появления в русских академических изданиях первых специальных работ по химии и химической технологии [10].

На протяжении нескольких номеров «Примечаний» И. Г. Гмелин опубликовал 5 статей, посвященных физико-химии и технологии фарфора; небезынтересно заметить, что эти статьи были вообще первыми статьями по химической технологии, опубликованными в изданиях Академии наук [11].

В статье «О делании фарфора» И. Г. Гмелин дает описание физико-химической природы его и сопоставляет со стеклом.

«Понеже фарфор сам собою ломок, — говорит он, — и сквозь него отчасти видеть можно, того ради имеет он некоторые свойства со стеклом. Но что сквозь него нельзя так видеть, как сквозь стекло, к тому же он тяжелее есть, и когда разобьется шероховат становится, но не совершенно таков как стекло».

И далее:

«Понеже фарфор отчасти земляной, а отчасти стеклянной материи подобен: то можно верить, что он из такие материи сделан, которая очень мало соли, но много земли имеет. А что он тяжелее стекла есть, то знатно, что он из зело густые земли делается. И ежели земля хороша, то у нея и фарфор хорошей бывает, а ежели она плоха, то и фарфор не лучше удастся».

В сей материи надлежит быть не много соли, чтоб она через огонь стеклянной подобно учинилась, но тем больше земли, чтобы она на земляную походила».

Под термином «земля» здесь следует понимать глину, которая придает фарфору его специфические «земляные» свойства. «Соли» обозначают плавни, облегчающие остеклование черепка. Большое содержание соли в материи может превратить вещество в стекло, поэтому нужно иметь такую «материю», которая содержит много глины — «земли». Говоря о том, что «фарфор отчасти земляной и отчасти стеклянной материи подобен», И. Г. Гмелин выражает мысль о его двойкой природе. Имея в себе «соль», он содержит стеклообразную или жидкую фазу, как сказали бы сейчас, «земля» (глина), не переходящая «через огонь» полностью в расплав, представляет в нем «твердую фазу».

«Дабы фарфор и в самых малых частях равен был, — пишет далее И. Г. Гмелин, — то требуется, чтоб сия соль с землею

очень хорошо смешалась. Но надобно, чтоб сие смешение или прежде зачатия фарфорового дела, или в самое то время, когда фарфор делается без плавки, сделаться не может. Но известно, что фарфор в то время, когда он делается, в плавку не приходит, но на огне отправляющаяся работа вся горшечной подобна. Пошеже в глине, из которые горшки делаются, земля с малою солью еще прежде так смешалась, что на огне смешению никакому быть не надлежит: то сие заключение исправно быть кажется, что и той земле, из которые фарфоровая посуда делается, с своей солью уже так смешаться надлежит, что огонь к сему больше не требуется...».

Рассуждения И. Г. Гмелина, находящие полное свое основание в тогдашней физике и химии, выражают довольно правильную мысль. Они сводятся вкратце в тому, что исходная материя для получения фарфора должна быть двоякая; одна часть ее должна быть огнеупорной, стойкой в огне, другая — напротив, должна плавиться при нагревании. Расплав, будучи жидкотекучим, заполняет промежутки между частицами огнеупорного вещества и должен связывать последние. Значительное содержание легкоплавкой части — плавней или «солей» по И. Г. Гмелину — требует непродолжительного нагревания фарфора. В случае, если плавней будет очень много, то фарфор может расплавиться и превратиться в стекло.

По И. Г. Гмелину весь процесс фарфорообразования весьма прост, а схема его такова: 1) исходная материя для получения фарфора состоит из огнеупорного вещества («земли») и плавней («солей»); 2) при нагревании плавни переходят в жидкое состояние (плавятся), огнеупорное вещество остается твердым и неизменившимся; 3) плавни, благодаря жидкотекучести, заполняют промежутки между твердым веществом и образуют сплошную массу, которая при застывании делается «отчасти земляной, отчасти стеклянной материи подобна», — по выражению И. Г. Гмелина.

Примитивность представлений И. Г. Гмелина о процессе фарфорообразования и о двойственной природе фарфора заключается в том, что они целиком сводятся к чисто физическому явлению плавления и застывания и не учитывают весь тот сложный комплекс химических, физических и физико-химических явлений, в результате которых образуется фарфор, состоящий из двух или большего числа фаз. Состояние науки во времена И. Г. Гмелина было таково, что требовать большего было нельзя; современные представления о процессе образования в фарфоре нескольких фаз могли развиться лишь благодаря успехам науки последнего времени.

Высказывания о природе фарфора мы встречаем также в трудах выдающегося русского керамика XVIII века, создателя первого русского фарфора — Д. И. Виноградова (1720—1758 гг.).

Мысли о природе фарфора и стекла изложены в его рукописи «Обстоятельное описание чистого процелина» [12]*. Эта рукопись, написанная в 1752 году и хранящаяся в Архиве в личных делах Д. И. Виноградова, не была известна его современникам, так как после смерти автора все личные дела были опечатаны по приказу правительства во избежание разглашения производственных секретов по фарфору. Отдельные выдержки из этой первой не только русской, но и вообще европейской технологии фарфора, стали известны лишь в самое последнее время [13, 14, 15].

В «теоричной» части ее Д. И. Виноградов пишет так: «что процелин есть прозрачен и ломок, то можно б было его равным стеклу почесть, которое всем почти теж свойства имеют, но он от стекла вельма отменен...». И далее автор перечисляет свойства того и другого, стараясь не столько подчеркнуть их сходство, сколько указать различие между ними. Объясняется это особой целью, которую преследовал Д. И. Виноградов. Он отстаивал понятие «чистого процента» (т. е. по-нашему «твердого фарфора»), что весьма важно было в середине XVIII века, когда понятия о фарфоре были весьма неопределенные и расплывчатые, когда плохо разбирались в разнице между фаянсом, разными сортами фарфора и, наконец, белым глухим или закристаллизованным стеклом.

Вспомним хотя бы то, что во времена Виноградова ни в Англии, ни во Франции еще не умели изготовлять настоящий («твердый») фарфор и не знали ни его состава, ни свойств. Французы вместо настоящего фарфора умели фабриковать лишь фриттированный фарфор, представляющий в действительности лишь глухое (непрозрачное) стекло белого цвета. В Германии, где с десятых годов XVIII века было поставлено в Мейссене производство твердого фарфора, теоретические высказывания о его природе вовсе не имели места на протяжении всего этого столетия.

Помимо мыслей о природе стекла и фарфора мы встречаем в трудах Д. И. Виноградова его высказывания о роли и влиянии различных материалов и способов их обработки на свойства фарфора. Так, в своей рукописи «О сущности фарфора», относящейся к 1745 году, он касается роли алебаstra в образовании фарфорового черепка. В 1756 году в своих «Записках каждых работ, происходящих повседневно при процелиновой мануфактуре» он обсуждает влияние кварца на свойства фарфора: кварц увеличивает белизну, плотность и чистоту процелина и его прозрачность; но зато процелин делается «кропчае» (хрупкий, М. Б.) и к малым вещам способен;... «а к большим сосудам для своей кропкости такая масса опасна, разве которая гораздо улежалась» [16].

* В XVIII веке фарфор часто называли процелином.

Русский академик В. М. Севергин (1765—1826 г.), много сделавший для развития русской науки, в своих трудах также касался вопросов, относящихся непосредственно к физической химии силикатов. В своей статье «О свойствах и признаках различных пород глин» [17] он описывает физико-химические свойства глин и продуктов их переработки. Особенно интересны его высказывания о сущности фарфора, весьма напоминающие мысли Ломоносова и Гмелина о том же. В. М. Севергин пишет следующее:

«Фарфор есть существо в полустекло обращенное. Следовательно, по теории должны в нем быть два существа: одно совершенно в огне постоянное, а другое, которое бы с ним помощью огня слиться могло. Оба должны быть существа весьма чистые; и наиспособнейшие к сему вещи суть в первом случае самая чистая глина, а во втором самый чистый и мелкий кварцевый песок. И так сия глина, как уже упомянуто, в огне совершенно белая становится, в стекло совсем не обращается, соляного спирта совсем не окрашивает, и никаких оному частей не сообщает, кои бы от купоросной кислоты, или от кровяного щелока низвергались».

Можно с достаточным основанием утверждать, что идея многофазной природы фарфора, получившая уже с XVIII века развитие в зачаточной примитивной форме, как идея о «полустекловаренном теле», содержащем два «существа» в своем составе, была разработана в значительной степени трудами русских ученых (Ломоносов, Виноградов, Гмелин, Севергин). Как мы уже упоминали ранее, в немецкой и английской печати XVIII века мы не нашли отражения этих идей, так отчетливо представленных в русской литературе, несмотря на то, что первый завод твердого фарфора возник в Саксонии в десятых годах XVIII века и что в различных немецких городах на протяжении того же века возникло несколько других фарфоровых заводов.

В других своих трудах, вышедших частью в самом начале XIX века, В. М. Севергин также закладывал основы будущей физической химии силикатов. К ним можно отнести такие его сочинения как «Начертания технологии минерального царства» (1821—1822 г.), «Подробный словарь минералогический» (1807 г.) и многочисленную серию его статей в созданном им «Технологическом журнале» Академии наук (1804—1826 г.). Среди этих его статей мы встречали, например, статью «О стекловатых, громовыми называемых трубках, находимых в песчаных холмах» (1817 г.), в которой он обсуждает свойства и условия образования «фульгурита» — природного непрозрачного кварцевого стекла; «О рубиновом стекле» (1804 г.); «О наведении металлической глазури на глиняные изделия» (1819 г.) и др.

Мы упоминали ранее, что Д. И. Виноградов особенно резко подчеркивал разницу между стеклом и фарфором, опираясь, главным образом, на технологические различия между тем и дру-

гим. Его выступления можно рассматривать как протест против взглядов, высказывавшихся отдельными учеными его времени, которые предполагали, что фарфор может быть получен из стекла при надлежащей термической обработке последнего в подходящих физико-химических условиях. Так, например, в 1744 году профессор Вейтбрехт представил в С.-Петербургскую Академию наук диссертацию на латинском языке под названием «О превращении стекла в фарфор». 21 января 1745 г. он передал для хранения в Академию наук ящик с образцами «стекла, превращенного в фарфор», как приложение к диссертации. Для своих опытов Вейтбрехт использовал четыре стекла: голубое, светло-зеленое, темно-зеленое и черно-зеленое бутылочное. Он экспериментировал с навесками размером от 3,25 до 28,8 г и получил закристаллизованные стекла, хотя сам он был уверен, что получил фарфор [18, 19].

В 1781 г. в одном из журналов появилась анонимная заметка под заглавием «Способ стеклянные сосуды превращать в некоторый род фарфора» [20]. Приведем ее полностью, так как она имеет особый интерес.

«Сосуд, сделанный из простого зеленого стекла, становится в просторный плавильный горшок и обсыпается весь смесью из песка и алебаstra, которая смесь насыпается и во внутренность сосуда, и угнетается колько можно туже, потом накрывается горшок крышкою, обмазывается и становится в обжигательную печь у горшечников, где должен он всё продолжение обжигания у горшков стоять и весь жар вытерпеть. От сего получает сие стекло и все сделанное из него судно вид фарфора, а помянутая смесь песку с алебастром может употребляема быть опять на то же дело; сей фарфор в составе своем кажется так, как бы составлен весь был из шелковых жилок, и не имеет на себя нитяности и ничего на стекло похожего, и притом так тверд, что при биении об огниво производит от себя как от кремня искры».

Теперь нам известно, что приведенный рецепт превращения стекла в «некоторый род фарфора» есть не что иное, как процесс кристаллизации обыкновенного бутылочного или посудного стекла и, конечно, не представляет собой процесса получения того, что называется фарфором.

В изложенной выше статье мы сообщили вкратце лишь некоторые выдержки из русской литературы XVIII века по химии, свидетельствующие о том, что вопросы физической химии силикатов обсуждались русскими учеными уже двести лет назад; ими же велась и значительная экспериментальная работа (Ломоносов, Виноградов и др.), которая позволяла им на основании непосредственных наблюдений вырабатывать собственные взгляды и суждения по основным вопросам силикатной науки. Таким образом можно утверждать, что от современной физической химии силикатов протягиваются нити к тем трудам наших соотечественников, которые были созданы два столетия назад.

Л и т е р а т у р а

1. М. А. Безбородов, «Стекло и керамика», № 4, 1948.
2. Б. Н. Меншуткин, Труды М. В. Ломоносова по физике и химии. М.—Л., 1936
3. М. В. Ломоносов. Сборник Академии наук СССР, стр. 52—55, 1940.
4. М. В. Ломоносов, Стихотворения, Советский писатель, стр. 204—205, 1935.
5. Технология стекла (специальный курс), т. 1, под общей редакцией И. И. Китайгородского, М.—Л., 1939.
6. М. В. Ломоносов, Сборник Академии наук СССР, стр. 47, 1940.
7. М. А. Безбородов, Доклады Академии наук СССР, том 51, вып. 7, стр. 525—527, 1946.
8. М. А. Безбородов, «Природа» № 1, стр. 74, 1947.
9. М. А. Безбородов, Статья в Сборнике «Ломоносов» т. III. Труды комиссии по истории Академии наук СССР, 1948.
10. В. П. Алексеева. С. А. Чичагова, К. И. Шафроновский, Химия в изданиях Академии наук СССР, вып. 1, 1728—1930 гг., стр. 9, М.—Л., 1947.
11. Исторические, генеалогические и географические примечания к ведомостям, Спб., стр. 309, ч. 78; стр. 313, ч. 77; стр. 321, ч. 79, стр. 325, ч. 80; стр. 411, ч. 101, 1731.
12. Центральный гос. архив древних актов, фонд «Дворцовый Отдел», разряд 1, опись 315, дело № 52405(28), лист 173 и далее.
13. Императорский фарфорный завод 1744—1904 гг., Юбилейное издание, Спб, 1906.
14. М. А. Безбородов, Д. И. Виноградов — создатель первого русского фарфора, «Природа», № 7, 1946.
15. М. А. Безбородов, История возникновения первого русского фарфора, Труды Института истории естествознания, АН СССР, т. II, 1948.
16. Центральный гос. архив древних актов, фонд «Дворцовый Отдел», разряд 1, опись 315, дело № 52384.
17. В. М. Севергин, Труды Вольного экономического о-ва, ч. XV, Спб, стр. 40—60, 1792.
18. Протоколы заседаний конференции Императорской Академии наук с 1725 по 1803 гг., том II, 1744—1770, стр. 47—49, Спб, 1899.
19. Архив Академии наук СССР, разряд, 1, опись 3, № 19 и Архив Академии наук СССР, разряд 1, опись 1, № 73.
20. Экономический магазин, ч. VII, стр. 143—144, Москва, 1781.