

УДК 543

В. Ф. Зінченко¹, В. В. Менчук², Л. В. Садковська¹¹Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України,
86, Люстдорфська дорога, м.Одеса, 65080, Україна, e-mail: vfzinchenko@ukr.net²Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, 2 Дворянська вул.,
м.Одеса, 65026, Україна, e-mail: menchuk@onu.edu.ua

ЕЛЕКТРОНЕГАТИВНІСТЬ ЯК ФАКТОР СТАБІЛІЗАЦІЇ ВАЛЕНТНИХ СТАНІВ У СКЛАДНИХ ОКСИДАХ p- ТА d-ЕЛЕМЕНТІВ

Запропоновано критерій оцінки ступеня стабілізації валентного стану металу у оксидних сполуках p- та d-елементів. Показано взаємозв'язок між електронегативністю оксиду та їхньою здатністю до взаємної стабілізації за кислотно-основним механізмом. Встановлено, що у випадку складних оксидів Феруму спостерігаються особливості стабілізації Fe(II), зумовлені спіновим фактором.

Ключові слова: валентний стан, електронегативність оксидів металів, стабілізація валентного стану, йонність зв'язків метал-Оксиген

ВСТУП

При визначенні кислотно-основних властивостей індивідуальних або складних оксидів зазвичай застосовують концепцію Лукса-Флуда [1]. У ній за міру прояву кислотності прийнято здатність речовини до прийняття аніона O^{2-} ; тобто – кислота це речовина-акцептор йонів O^{2-} , натомість основою є речовина-донор йонів O^{2-} . Це визначення є основою класифікації широкого кола оксигенвмісних сполук – від бінарних та складних оксидів до солей оксигенвмісних кислот. Окремим відгалуженням цієї концепції є поняття оксокислотності [2], яке широко застосовують до розплавів солей (як оксигенвмісних, так і безоксигенних, але таких, що містять розчинні оксигенвмісні сполуки).

Нещодавно нами розроблено кількісну концепцію кислотності-основності, що базується на термохімічній шкалі т.зв. ефективної електронегативності оксидів та деяких інших оксигенвмісних сполук [3]. Згідно неї, у процесі віддачі або прийняття йона O^{2-} між «молекулами» основи й кислоти відбувається зростання йонності зв'язку між катіоном металу M^{z+} основи та аніоном O^{2-} кислоти (а отже, збільшення ефективного заряду (z)), навпаки, зниження йонності зв'язку між «катіоном» або позитивно зарядженим центром A^{z+} та аніонами O^{2-} у складному аніоні або асоціаті. Це має призводити до значного (принаймні, помітного) термічного ефекту ($\Delta H_{утв}^\circ$) згідно з видозміненим рівнянням Полінга:

$$I_{M-0} = 1 - e^{\Delta H_{утв}^\circ / n}, \quad (1)$$

де I_{M-0} – йонність (додаткова) зв'язку, $\Delta H_{утв}^\circ$ – ентальпія утворення одиничного зв'язку між катіоном металу основи та складним аніоном (eВ/зв'язок), $n = 4 \div 5$.

Далі скористалися вельми вдалим прийомом Полінга [4] при розробці ним т.зв. термохімічної шкали електронегативностей елементів. При цьому роль, яку віді-

гравав F у шкалі Полінга, було надано SO₃ через значну кількість і високу надійність термодинамічних даних з ентальпій утворення сульфатів металів.

У подальшому зазначений вище параметр електронегативності оксидних сполук досить вдало застосовано до оцінки сили кислот і основ [5, 6] й використано для пошуку й оптимізації складу матеріалів інтерференційної оптики [7]. Проте, при аналізі якісних характеристик оксигенвмісних сполук близьких за властивостями елементів – Силіцію та Германію – виникає певна невідповідність між електронегативностями їх діоксидів [8]. Далі, у роботі [3], авторами, услід за М.І. Усановичем, зроблено спробу оцінити електронегативність деяких простих речовин (Na, K, Mg, O, S, F, Cl, I) з точки зору принципу кислотності-основності. Хоча погляди М.І. Усановича щодо відсутності принципової відмінності між кислотно-основними та окисно-відновними реакціями не дістали одностайної підтримки з боку хіміків, певне раціональне зерно в них є наявним. Принаймні, наявність впливу кислотно-основної взаємодії на ступінь йонності зв'язку, а через це – й на стабільність певного електронного стану елемента у сполуці видається достатньо переконливою.

Метою роботи є встановлення принаймні якісної кореляції між стабільністю валентного стану елемента у оксидних сполуках та ступенем кислотно-основної взаємодії між їхніми компонентами.

МЕТОДИКА РОЗРАХУНКІВ

З оцінки наявних на той час даних, наведеної авторами [9], випливає, що зростання ефективного заряду на металі M й наближення його до формального заряду означатиме стабілізацію його валентного стану. Проблема стабільності валентного стану є особливо актуальною для оксидних сполук деяких d-елементів та важких р-елементів. Отже, для розрахунків обрано бінарні (контрольний зразок) та складні оксиди Fe, Mn, Tl, Pb у найнижчому стабільному стані (I) для Tl та (II) – у решти металів. Найближчий стабільний валентний стан для елементів є Fe(III), Mn(IV), Tl(III) та Pb(IV). Наявність вищого валентного стану передбачає реакції окиснення оксигенвмісних сполук. У даному випадку найзручніше обрати молекулярний кисень як окисник. Великою, яка визначає перехід зі стабільного у нестабільний валентний стан, обрано вільну енергію Гіббса реакції $\Delta G_{298,r}^\circ$. Її розрахунок для процесу дестабілізації найнижчого валентного стану проводили за стандартною методикою, тобто:

$$\Delta G_{298,r}^\circ = \sum v_i \Delta G_{298,i}^\circ \quad (2)$$

де v_i – стехіометричний коефіцієнт у рівнянні, $\Delta G_{298,i}^\circ$ – стандартні значення енергії Гіббса реагентів та продуктів реакції.

Рівняння реакцій дестабілізації та розрахункові значення $\Delta G_{298,r}^\circ$ представлено у таблиці. Вихідні значення $\Delta G_{298,i}^\circ$ узяті із довідників [10, 11]. Там же, у таблиці наведено значення зміни електронегативностей $\Delta\chi$ базового й стабілізуючих оксидів. Більш однозначним параметром, що дозволяє прогнозувати стабілізацію, є $(\Delta\chi)^2$, тобто енергія кислотно-основної взаємодії, і тому його також наведено у таблиці. Зовсім інший підхід стосується процесів дестабілізації валентних станів елемента А (внутрішньосферний метал або координаційний центр). При кислотно-основній

взаємодії його позитивний заряд має знижуватися, стабілізуючи тим самим найвищий валентний стан. Для вивчення цього було узято складні оксиди у найвищому ступені окиснення, що здатні змінюватися залежно від природи зовнішнього оточення. У даному випадку процес дестабілізації розглядали через реакції відновлення елемента А за рахунок виділення молекулярного кисню. Решта розсудів і розрахунків є аналогічними описаним вище.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Як випливає з даних таблиці, значення $\Delta G_{298,r}^\circ$ помітно зростають – (від –127 до –81 кДж/моль) при переході від бінарного оксиду (FeO) до складного оксиду FeSO_4 , що вказує на стабілізацію валентного стану Fe(II) у зазначеному ряді. При цьому значення $(\Delta\chi)^2$ зростає дуже суттєво (більш ніж у 10 разів). Слід зазначити, що повної стабілізації валентного стану Mn(II) не спостерігається за будь-якого складу оксиду – бінарного або складного. Аналогічне, проте менш виразне, явище спостерігається й у ряді сполук Mn(II), стабілізація якого супроводжується одночасною дестабілізацією валентного стану Mn(IV) у складних оксидах. У випадку сполук Mn(II) повна стабілізація зазначеного валентного стану спостерігається для MnSO_4 , якому відповідає значення $(\Delta\chi_{\text{A-M}})^2 = 2,50$. Перехід до сполук Tl(I) супроводжується звуженням області нестабільності від Tl_2O до Tl_2CO_3 включно, і решта складних оксидів Tl(I) стають цілком стабільними щодо окиснення. Нарешті, складні сполуки Pb(II) демонструють цілковитому стабільність, хоча бінарна сполука перебуває в області незначної нестабільності.

При переході до питання зі стабілізації вищого валентного стану елемента мають місце певні особливості. Так, усі сполуки – як бінарні, так і складні оксиди Титану (IV) перебувають в області цілковиті стабільності зазначеного валентного стану: отже, перехід у стан Ti(III) може відбуватися лише за умов високої температури та глибокого вакууму. Цей процес має місце при термічному випаровуванні (електронно-променевий варіант) у глибокому вакуумі ($P < 10^{-5}$ Па), що може призводити до утворення дефіцитного за киснем покриття при конденсації на підкладці [12]. Стабілізація валентного стану Ti(IV) відбувається вельми успішно у складних сполуках типу титанатів Кальцію та інших лужноземельних металів. Не можна виключати й інших оксидів з високою основністю, зокрема, оксидів рідкісноземельних елементів як добавок до TiO_2 .

Значно меншою стабільністю відрізняються оксидні сполуки Cr(VI). Так, CrO_3 є безумовно нестабільною сполукою, проте під дією оксидів металів, що мають переважно основні властивості (CaO , PbO , BaO), сполуки Cr(VI) переходять в область повної стабільності за стандартних умов (таблиця).

Таким чином, підвищення валентності при переході від оксидних сполук Ti(IV) до сполук Cr(VI) з однозначним зростанням електронегативності призводить до зниження їхньої стабільності. У межах одного й того ж періоду завдяки зниженню електронегативності має спостерігатися стабілізація валентного стану Mo(VI) порівняно з Cr(VI). Отже, молібдати металів, а також сам MoO_3 , опиняються у смузі стабільності, яка зростає із зниженням електронегативності другого металу. Проте, зазначені кореляції носять скоріше якісний характер і можуть застосовуватися не для розрахунку ступеня стабілізації, а скоріш для оціночного

Таблиця 1

Результати термодинамічних розрахунків реакцій
стабілізації валентних станів р-, d-елементів у оксидних сполуках

Table 1

Results of thermodynamic calculations of the reactions of stabilization
of valence states of p-, d-elements in oxide compounds

№ з/п	Рівняння реакції / валентний стан	$\Delta G^{\circ}_{298, \text{r}}$ кДж / моль М	$\Delta \chi_{\text{M-A}}$ eV ^{-1/2} / O ²⁻	$(\Delta \chi_{\text{M-A}})^2$
Реакції окиснення				
1.	$4\text{FeO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe(II)}$	-127	0	0
2.	$4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 6\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe(II)}$	-99	0,43	0,185
3.	$4\text{FeSiO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SiO}_2 / \text{Fe(II)}$	-110	0,54	0,292
4.	$4\text{FeMoO}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{MoO}_3 / \text{Fe(II)}$	-65	0,91	0,828
5.	$4\text{FeCO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{CO}_2 \uparrow / \text{Fe(II)}$	-85	0,95	0,903
6.	$4\text{FeSO}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_3 / \text{Fe(II)}$	-81	1,52	2,31
7.	$2\text{MnO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{MnO}_2 / \text{Mn(II)}$	-102	0	0
8.	$2\text{MnCO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{MnO}_2 + \text{CO}_2 \uparrow / \text{Mn(II)}$	-42	1,01	1,02
9.	$2\text{MnSO}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{MnO}_2 + \text{SO}_3 / \text{Mn(II)}$	+120	1,58	2,50
10.	$\text{Ti}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 / \text{Ti(I)}$	-87	0	0
11.	$2\text{TlOH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} / \text{Ti(I)}$	-83	0,62	0,38
12.	$\text{Ti}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2 \uparrow / \text{Ti(I)}$	-50	1,28	1,64
13.	$\text{Ti}_2\text{CrO}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{CrO}_3 / \text{Ti(I)}$	+37	1,36	1,85
14.	$\text{Ti}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3 / \text{Ti(I)}$	+136	1,85	3,42
15.	$2\text{PbO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{PbO}_2 / \text{Pb(II)}$	-29	0	0
16.	$2\text{PbCO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{PbO}_2 + \text{CO}_2 \uparrow / \text{Pb(II)}$	+17	1,08	1,17
17.	$2\text{PbMoO}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{PbO}_2 + 2\text{MoO}_3 / \text{Pb(II)}$	+62	1,04	1,08
18.	$2\text{PbCrO}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{PbO}_2 + 2\text{CrO}_3 / \text{Pb(II)}$	+94	1,16	1,35
19.	$\text{PbSO}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{PbO}_2 + 2\text{SO}_3 / \text{Pb(II)}$	+412	1,65	2,72
Реакції відновлення				
20.	$4\text{TiO}_2 \rightarrow 2\text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \uparrow / \text{Ti(IV)}$	+172	0	0
21.	$4\text{CaTiO}_3 \rightarrow 2\text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \uparrow + 4\text{CaO} / \text{Ti(IV)}$	+256	1,08	1,17
22.	$4\text{BaTiO}_3 \rightarrow 2\text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \uparrow + 4\text{BaO} / \text{Ti(IV)}$	+327	1,28	1,64
23.	$4\text{CrO}_3 \rightarrow 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \uparrow / \text{Cr(VI)}$	-25	0	0
24.	$4\text{PbCrO}_4 \rightarrow 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \uparrow + 4\text{PbO} / \text{Cr(VI)}$	+100	1,16	1,35
25.	$4\text{CaCrO}_4 \rightarrow 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \uparrow + 4\text{CaO} / \text{Cr(VI)}$	+139	1,44	2,07
26.	$4\text{BaCrO}_4 \rightarrow 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \uparrow + 4\text{BaO} / \text{Cr(VI)}$	+286	1,74	3,02
27.	$2\text{MoO}_3 \rightarrow 2\text{MoO}_2 + \text{O}_2 \uparrow / \text{Mo(VI)}$	+134	0	0
28.	$2\text{FeMoO}_4 \rightarrow 2\text{MoO}_2 + \text{O}_2 \uparrow + 2\text{FeO} / \text{Mo(VI)}$	+196	0,91	0,83
29.	$2\text{PbMoO}_4 \rightarrow 2\text{MoO}_2 + \text{O}_2 \uparrow + 2\text{PbO} / \text{Mo(VI)}$	+163	1,04	1,08
30.	$2\text{CaMoO}_4 \rightarrow 2\text{MoO}_2 + \text{O}_2 \uparrow + 2\text{CaO} / \text{Mo(VI)}$	+256	1,08	1,17

судження. Слід зазначити оксиди поодиноких металів (особливо це характерно для Fe(II)), для яких спостерігаються помітні відхилення у той чи інший бік від загальної тенденції зміни ступеня стабілізації певного валентного стану. Це може бути пов'язаним з впливом фактору «високоспіновості» або «низькоспіновості» станів йонів Fe²⁺ та Fe³⁺ [1].

ВИСНОВКИ

1. Процеси дестабілізації найнижчого валентного стану в оксидах 3d- та 6p-металів з переважно основними властивостями, а також найвищого валентного стану в оксидах 3d- та 4d-металів з переважно кислотними властивостями спрямовано на утворення сполук металів проміжного валентного стану з амфотерними властивостями.

2. Стабілізація валентного стану є можливою за рахунок кислотно-основної взаємодії з кислотними й основними оксидами, відповідно, причому зростання різниці їхніх електронегативностей є фактором, що сприяє згаданому процесові.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Huheey J.E. Inorganic chemistry: Principles of structure and reactivity. Third edition. New York: Harper & Row, Publishers, 1983.— 889 p.
2. Чергинец В.Л. Химия оксосоединений в ионных расплавах.— Харьков: Монокристаллы, 2004.— 437 p.
3. Зинченко В.Ф., Менчук В.В., Антонович В.П., Тимухин Е.В. Кислотно-основные свойства неорганических соединений: монография. Одесса: Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, 2016.— 144 с.
4. Pauling L. The nature of Chemical Bond and the structure of molecules and crystals—An introduction to modern structural chemistry. Third edition. New York, Ithaca: Cornell University Press, 1960.— 655 p.
5. Зинченко В.Ф., Менчук В.В. Влияние гидратации на основно-кислотные свойства оксидов элементов // Вісник ОНУ. Хімія.— 2018.— Т. 23, № 3(67).— С. 6–15. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3\(67\).140797](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3(67).140797).
6. Зинченко В.Ф., Менчук В.В., Садковська Л.В. Електронегативність та сила кислот і основ у водних розчинах // Вісник ОНУ. Хімія.— 2022.— Т. 27, № 1(81).— С. 39–48. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1\(81\).255831](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1(81).255831)
7. Зинченко В.Ф., Менчук В.В. Амфотерність оксидних сполук як критерій й основа створення плівкоутворюючих матеріалів // Вісник ОНУ. Хімія.— 2020.— Т. 25, № 3(75).— С. 43–55. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.3\(75\).211721](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.3(75).211721).
8. Зинченко В.Ф., Менчук В.В., Антонович В.П. Особенности кислотно-основных свойств кислородных соединений кремния и германия // Вісник ОНУ. Хімія.— 2017.— Т. 22, № 4(64).— С. 45–52.
9. Бацапов С.С. Экспериментальные основы структурной химии (справочное пособие) — М.: Изд-во стандартов, 1986.— 240 с.
10. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Справочник по неорганической химии: Константы неорганических веществ / Ред. Р.А. Лидин. М.: Химия, 1987.— 320 с.
11. Binnewies M., Milke E. Thermochemical Data of Elements and Compounds Second, Revised and Extended Edition. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002.— 928 p.
12. Zinchenko V.F., Maksimenko V.I., Sobol' V.P. et al. Proc. 5th Int. Conf. on Advanced Optoelectronics and Lasers «CAOL'2010». Sevastopol.— 2010.— P. 233–235.

Стаття надійшла до редакції 13.07.2022

V. F. Zinchenko¹, V. V. Menchuk², L. V. Sadkovska¹

¹A.V.Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine, 86 Lustdorfska Doroga Str., 65080, Odessa, Ukraine, e-mail: vfzinchenko@ukr.net

²I.I.Mechnikov Odessa national university, 2 Dvorianska Str., 65026, Odessa, Ukraine, e-mail: menchuk@onu.edu.ua

ELECTRONEGATIVITY AS A FACTOR OF STABILIZATION OF VALENCE STATES IN COMPLEX OXIDES OF p- AND d-ELEMENTS

From the thermodynamic standpoint, the stability of valence states in binary and complex oxides of d- and p-metals is considered by the change in the free Gibbs energy in the oxidation-reduction reactions. The presence of a correlation between a valence state of a metal and the electronegativity of its oxide has been established. Thus, metals in the lowest valence state M(II) – (Mn(II), Fe(II), Tl(I), Pb(II)) have low (less than $1.5 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$) values of electronegativity and reveal predominantly basic properties. Their oxides are undergone to oxidation reactions with increasing valence states of M(III) or M(IV) and, accordingly, electronegativities with conversion to amphoteric oxides. The essence of the stabilization of the lowest state is the binding of binary oxides of metals in complex oxide compounds (oxosalts), and the stabilization can be represented as the difference between the electronegativities of oxides. It is established that with a certain difference of electronegativities the stabilization of the valence state increases significantly, and in some cases complete stability is realized. The motive force of the process of stabilization of the lower valence state is the increase of the ionicity of the bond in the complex oxide compared to the binary oxide. Instead, metal oxides in the highest valence states (M(IV), M(VI)) have high (above $2 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$) values of electronegativities and exhibit mainly acidic properties. Under reducing conditions, they undergo reduction to lower valence states (M(III), (M(IV))), again acquiring amphoteric properties to form complex oxide compounds with higher oxides. Although the stability values of the valence states of these oxides are quite high at normal amphoteric pressure, their further stabilization is possible. The essence of the process, as in the previous part, is to increase the ionicity of the bonds between the low-valent metal and polyhedron, and most importantly – to increase the covalence of the high-valent metal-oxygen bonds in the latter. It should be noted that the stabilization effect in this case also depends on the difference between the electronegativities of the oxides – basic and stabilizing.

Thus, using data from the electronegativities of metal oxides, which show the instability of a valence state, it is possible to effectively carry out the processes of their stabilization.

Keywords: valence state, electronegativity of metal oxides, valence state stabilization, ionicity of metal-oxygen bonds.

REFERENCES

1. Huheey J.E. Inorganic chemistry: Principles of structure and reactivity. Third edition. New York, Harper & Row, Publishers. 1983, 889 p.
2. Cherginets V.L. *Khimiia oksosoiedineniy v ionnykh rasplavakh* [Chemistry of oxyc compounds in ionic melts] Kharkiv, Monokristally. 2004, 437 p. (in Russian).
3. Zinchenko V.F., Menchuk V.V., Antonovich V.P., Timukhin Ie. V. *Kislotno-osnovnyie svoistva neorganicheskikh soiedineniy: monografiia* [Acid-basic properties of inorganic compounds: a monograph] Odessa, I.I. Mechnikov Odessa national university Publ. 2016, 144 p. (in Russian).
4. Pauling L. The nature of Chemical Bond and the structure of molecules and crystals-An introduction to modern structural chemistry. Third edition. New York, Ithaca, Cornell University Press. 1960, 655 p.
5. Zinchenko V.F., Menchuk V.V. *Vliianiie gidratatsii na osnovno-kislotnyie svoystva oksidov elementov* [The effect of hydration on the basic-acidic properties of oxides of elements] Visn. ONU. Khimiia, 2018, vol. 23, no 3(67), pp. 6–15. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3\(67\).140797](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3(67).140797) (in Russian).
6. Zinchenko V.F., Menchuk V.V., Sadkovska L. V. *Electronegativnist ta syly kyslot i osnov u vodnykh rozchynakh* [Electronegativity and strength of acids and bases in aqueous solutions] Visn. Odes. nac. univ., Him., 2022, vol. 27, no 1(81), pp. 39–48. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1\(81\).255831](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1(81).255831) (in Ukrainian).
7. Zinchenko V.F., Menchuk V.V. *Amfoternist oksydnykh spoluk iak kryteriyi iy osnova stvorennia plivkoutvoriuiuchikh materialiv* [Amphotericity of oxide compounds as a criterion and the basis for the creation of film-forming materials]. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2020, vol. 25, no 3(75), pp. 43–55. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.3\(75\).211721](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.3(75).211721) (in Ukrainian).
8. Zinchenko V.F., Menchuk V.V., Antonovich V.P. *Osobennosti kislotno-osnovnykh svoystv kislorodnykh soiedineniy kremniia i germaniia* [Peculiarities of acid-basic properties of silicon and germanium oxyc compounds] Visn. Odes. nac. univ., Him., 2017, vol. 22, no 4(64), pp. 45–52. (in Russian).
9. Batsanov S.S. *Eksperimentalnyie osnovy strukturnoy khimii (spravochnoe posobiie)* [Experimental bases of structural chemistry (directory manual)] Moscow, Standard Publishers. 1986, 240 p. (in Russian).
10. Lidin R.A., Andreieva L.L., Molochko V.A. *Spravochnik po neorganicheskoy khimii: konstanty neorganicheskikh veshchestv* [Directory on inorganic Chemistry: Constants of inorganic substances] Ed. R.A. Lidin. Moscow, Khimiia. 1987, 320 p. (in Russian).
11. Binnewies M., Milke E. Thermochemical Data of Elements and Compounds Second, Revised and Extended Edition. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002, 928 p.
12. Zinchenko V.F., Maksimenko V.I., Sobol' V.P. et al. Proc. 5th Int. Conf. on Advanced Optoelectronics and Lasers «CAOL'2010». Sevastopol, 2010, pp. 233–235.