

УДК 544.31

В. Ф. Зінченко¹, В. В. Менчук², П. Г. Дога¹¹Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України,
вул. Люстдорфська дорога, 86, м. Одеса, 65080, Україна,
тел. (094)-863-70-34, e-mail: vfzinchenko@ukr.net²Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, Вул. Дворянська, 2,
м. Одеса, 65026, Україна, e-mail: menchuk@onu.edu.ua

КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ Й ЛЕТКІСТЬ ФТОРИДІВ S-, P-, D- МЕТАЛІВ

Виявлено кореляцію між кислотно-основними властивостями фторидів металів та параметрами їхньої леткості – температурою і ентальпією випаровування. Фториди багатовалентних металів від Ti(IV) до Re(VII) з низькими значеннями основності є легко леткими, натомість фториди металів низької валентності від Li(I) до Sc(III) є слабко-леткими, а фториди Zr(IV), Hf(IV), Al(III) займають проміжне становище. Встановлено роль ентропії випаровування як критерію конгруентності процесу. Заміна йона F⁻ на багатозарядні аніони призводить до різкого зростання температури випаровування через суттєве зростання основності. Отже, фактор основності може слугувати для якісної оцінки леткості бінарних сполук й оптимізації пошуку й виявлення на їхній базі матеріалів для інтерференційних покриттів.

Ключові слова: основність, леткість, фториди металів, температура випаровування, ентальпія й ентропія випаровування.

ВСТУП

Вибір фторидів металів як матеріалів для інтерференційних покриттів фактивцями з оптики базується переважно на їхніх оптичних і експлуатаційних параметрах [1–6]. Фториди металів є прозорими в УФ діапазоні, а такі, як MgF₂, LiF, LaF₃ – у вакуумному («глибокому») УФ діапазоні спектру ($\lambda \leq 200$ нм). Ця властивість пов'язана з високою міцністю зв'язків метал-фтор, а також зумовлена високою стабільністю валентного стану, перш за все – відповідного металу у сполуці. Проте найголовнішою залишається вимога до технологічних (здатність до стабільного випаровування у вакуумі) властивостей вихідного матеріалу та експлуатаційних (механічна міцність і кліматична стійкість разом з високою адгезією до підкладки) параметрів утворюваних покриттів. Усі ці властивості цілковито залежать від молекулярних властивостей та кристалічної структури фторидів металів. У цьому аспекті електронегативність як молекулярна властивість відіграє визначальну роль. Так, відомо, що речовини, наприклад, оксиди металів виявляють свою кислотну або основну природу залежно від їхньої електронегативності [7, 8], а саме, зі зростанням електронегативності посилюються кислотні та послаблюються основні властивості оксидів і гідроксидів елементів. При цьому їхні експлуатаційні і технологічні властивості змінюються немонотонно, і найкращими за цими параметрами виявляються речовини з паритетним поєднанням основної та кислотної функцій, тобто амфотерні сполуки.

Наразі не з'ясовано, у якій мірі цей критерій стосується фторидів металів. Справа у тім, що розрахунок електронегативності у випадку фторидів металів утруднений відсутністю або обмеженістю термодинамічних даних для цього класу сполук.

ФАКТОР ОСНОВНОСТІ ФТОРИДІВ МЕТАЛІВ

У книзі [7] та наступних наших роботах, що стосуються розчинності сполук, зокрема, фторидів металів у сольових розплавах [9–11] запропоновано інший критерій основності-кислотності, що базується на розмірно-зарядових характеристиках йонів. Дійсно, якщо характеристикою основності аніона (тобто F⁻) є його густина поверхневого заряду, тобто $\frac{|Z_{F^-}|}{r_{F^-}^2}$, то характеристикою кислотності – аналогічна величина для катіона, тобто $\frac{Z_K^+}{r_K^2}$.

Звідси випливає, що фактором основності сполуки має бути параметр, що є комбінацією зазначених вище факторів окремих йонів, тобто

$$B = \frac{|Z_{F^-}| \cdot r_K^2}{r_{F^-}^2 \cdot Z_K} \quad (1)$$

Зрозуміло, що заміна Оксигену на Фтор з близьким йонним радіусом у сполуці має призводити до різкого зменшення фактору основності через зниження заряду (за абсолютним значенням) з 2 до 1, а отже й зсуву у правий бік, тобто «покислішення» фторидів порівняно з оксидами. Тому амфотерними стають фториди металів (MgF₂, NaF), оксиди яких мають безумовну основну природу (MgO, Na₂O).

Розраховані таким чином значення фактору основності представлено у табл. 1. Вони очікувано є незначними (0.04 ÷ 0.08) для фторидів багатозарядних металів з невеликими за розміром катіонами. При зростанні розміру катіонів у випадку ZrF₄ та HfF₄, спостерігається помітне (у 1.5 ÷ 3 рази) зростання фактору основності; починаючи зі ScF₃ аж до фторидів типових металів, зростання фактору основності є настільки значним, що у випадку NaF та BaF₂ основні властивості майже досягають паритету з кислотними, а у випадку TlF вони стають переважаючими.

Таблиця 1

Основність та термодинамічні функції випаровування (сублімації) фторидів s-, p-, d-металів [12, 13]

Table 1

Basicity and thermodynamic functions of evaporation (sublimation) of fluorides of s-, p-, and d-metals [12, 13]

Сполука	B	T _{субл.} , К	T _{ум.} , К	ΔH ^о _{субл.} , кДж/моль	ΔS ^о _{субл.} , кДж/моль·К
LiF*	0.571	1954.0	1082.0	213.0	128.8
NaF*	0.950	1973.0	1116.0	209.0	105.9
MgF ₂ *	0.261	2523.0	1439.0	272.0	120.7

Продовження таблиці 1

Сполука	В	$T_{\text{субл.}}, \text{K}$	$T_{\text{ум.}}, \text{K}$	$\Delta H_{\text{субл.}}^{\circ},$ кДж/моль	$\Delta S_{\text{субл.}}^{\circ},$ кДж/моль·К
BaF ₂ *	0.784	2413.0	1449.0	347.0	143.6
AlF ₃ **	0.107	1553.0	1033.0	272.0	175.0
TiF**	1.899	1113.0	564.0	93.4	83.9
PbF ₂ **	0.624	1565.0	879.0	160.2	102.4
SbF ₅ **	0.077	415.7	225.0	45.7	110.0
ZnF ₂ ***	0.273	1778.0	745.0	185.0	104.0
ScF ₃ ***	0.184	1619.0	1316.0	345.0	183.5
TiF ₄ ***	0.073	558.5	374.0	90.4	154.0
ZrF ₄ ***	0.131	1179.0	809.0	216.1	183.0
HfF ₄ ***	0.128	1247.0	853.0	226.0	181.0
VF ₅ ***	0.065	321.0	200.0	43.9	136.8
NbF ₅ ***	0.086	507.5	298.0	51.0	100.5
TaF ₅ ***	0.086	502.2	269.3	51.9	103.3
MoF ₆ ***	0.063	306.9	168.8	27.25	88.8
WF ₆ ***	0.064	290.3	136.0	25.9	89.2
ReF ₇ ***	0.045	306.7	146.6	28.3	92.3

Примітка: * – фторид s-металу, ** – фторид p-металу, *** – фторид d-металу.

КОРЕЛЯЦІЯ ОСНОВНОСТІ І ЛЕТКОСТІ

Важливою характеристикою, що визначає міцність й тип структури, є леткість речовини. У даному випадку характеристикою леткості виступають температура випаровування (кипіння або сублімації) за зовнішнього тиску у 1 атм. та ентальпія випаровування ($\Delta H_{\text{субл.}}^{\circ}$). З табл. 1 випливає, що фториди багатозарядних металів мають низьку $T_{\text{субл.}}$ та $\Delta H_{\text{субл.}}^{\circ}$, що свідчить на користь структури молекулярного типу із ван-дер-ваальсовими міжмолекулярними зв'язками в них. Це є характерним і для типових оксидних сполук кислотної природи: SO₃, Cl₂O₇, P₂O₅ тощо. Зростання основності фторидів, починаючи з ZrF₄, HfF₄, AlF₃ супроводжується помітним падінням їхньої леткості (підвищення $T_{\text{субл.}}$ та $\Delta H_{\text{субл.}}^{\circ}$). Зважаючи на достатньо високі $T_{\text{субл.}}$, їх можна вважати одними з найбільш кислотних фторидів, що стали матеріалами для випаровування й нанесення покриттів. Фториди s-металів (LiF ÷ BaF₂), що мають йонно-ковалентний тип структури, вже є повноцінними представниками таких матеріалів і широко застосовуються у інтерференційних

покриттях, не в останню чергу через незначну леткість й високу механічну міцність одержуваних з них покриттів. Проте, подальше зростання фактору основності призводить до росту леткості, як це має місце у випадку Тl F. Очевидно, зростання йонної компоненти у зв'язку метал-фтор йде не на користь плівкоутворюючим властивостям цих сполук. Одним з важливих параметрів при випаровуванні є т.зв. умовна температура, $T_{ум.}$; це така температура, за якої тиск насиченої пари речовини сягає 1.33 Па, або 0.01 мм рт. ст. За таких умов процес випаровування у глибокому вакуумі йде плавно, у спокійному режимі. Звичайно, величина $T_{ум.}$ пов'язана з $T_{субл.}$ та $\Delta H_{субл.}^{\circ}$ і в цілому слідує за ними. Характерним є той факт, що для летких фторидів багатозарядних металів значення $T_{ум.}$ сягають від'ємних за шкалою Цельсія температур, що підтверджує принципову неможливість їх застосування.

Цікавим (хоча й неоднозначним) параметром є ентропія сублімації

$$\Delta S_{субл.}^{\circ} = \frac{\Delta H_{субл.}^{\circ}}{T_{субл.}} \quad (2)$$

Як впливає з табл. 1, її значення для летких фторидів металів є типовими для випаровування сполук з молекулярним типом структури (90–110 Дж/моль·К). Для фторидів металів, у яких має місце руйнування структури (молекулярно-ковалентного типу), тобто ZrF_4 , HfF_4 , AlF_3 , ScF_3 , значення $\Delta S_{субл.}^{\circ}$ суттєво зростають аж до ~180 Дж/моль·К; це ж явище має місце й у фторидів металів з нестабільним валентним станом (TiF_4 , VF_5), а також BaF_2 . Для решти фторидів з йонно-ковалентним типом структури виявлено не вельми високе значення $\Delta S_{субл.}^{\circ}$ (120–130 Дж/моль·К), що свідчить на користь певного збереження структурних одиниць при випаровуванні.

ЛЕТКІСТЬ І ВИПАРОВУВАННЯ У ВАКУУМІ

Ми вже трохи торкалися проблеми випаровування фторидів металів у вакуумі, коли розглядали такий параметр, як умовна температура випаровування. Звичайно, її значення пов'язано із леткістю. Справа у тому, що молекули, які випарувалися з поверхні матеріалу у випарнику, мають рухатися від нього й аж до підкладки без зіткнень із залишковими молекулами газу у вакуумній камері. За стандартних розмірів камери ця відстань становить ~50 см, і при тисковій залишкового газу $P < 1.33 \cdot 10^{-2}$ Па умови щодо відсутності зіткнень в цілому досягається.

Процес випаровування матеріалу відбувається завдяки термічній активації і залежить від тиску пари (P), тиску насиченої пари (P_s) та тиску залишкових газів у камері (P_0) відповідно до формули [2]:

$$\omega = \frac{C(P_s - P)}{P_0} \quad (3)$$

де C – константа, величина якої залежить від природи матеріалу випарника і параметрів випаровуваної речовини та сили струму через нього. У свою чергу, тиск насиченої пари залежить від природи речовини та температури згідно формули:

$$\lg P_s = A - B/T, \quad (4)$$

де А, В – сталі, що характеризують випаровуваний матеріал.

Швидкість випаровування можна оцінити за швидкістю утворення плівки, якщо не зважати на нерівність та певну неоднорідність поверхні матеріалу у випарнику, а також її зміну з плином часу. За цих умов можна записати:

$$\omega \approx c \frac{\Delta d}{n \Delta \tau}, \quad (5)$$

де Δd – зміна (зростання) оптичної товщини покриття за одиницю часу, τ ; n – показник заломлення. При цьому значення c приймається незмінним за стабільної сили струму, матеріалу й геометрії випарника та природи випаровуваної речовини у ньому.

ВПЛИВ АНІОННОЇ ЗАМІНИ

Вплив аніонної заміни йонів фтору можна простежити на сполуках Цирконію, у фториді якого відбуваються кардинальні зміни порівняно з фторидами інших металів. При переході від ZrF_4 до $ZrCl_4$ ($ZrBr_4$, ZrI_4) температура плавлення, як і температура кипіння різко падають до значень, характерних до таких для сполук молекулярної структури. Цей процес корелює з падінням основності сполук більш ніж у 2 рази (табл. 2). Як це є характерним для сполук цього типу структури, заміна Cl^- на Br^- й, далі на I^- супроводжується деяким зростанням $T_{пл.}$ та $T_{субл.}$ завдяки зростанню молярної маси і викликаному цим посиленням дисперсійної складової міжмолекулярної взаємодії. Таким чином, взаємозв'язок між зазначеним фактором та основністю у даному випадку носить суперечливий характер. Як зазначалося вище, заміна F^- на O^{2-} у сполуці (тобто при переході від ZrF_4 до ZrO_2) з майже дворазовим зростанням основності зв'язку метал-аніон має суттєво позначатися на $T_{пл.}$ та $T_{кип.}$, що й відбувається насправді (табл. 2): їхні значення зростають у рази. ZrO_2 відноситься до амфотерних оксидів з переважаючим ковалентно-йонним типом структури. При подальшому зростанні основності у ZrN та ZrC ковалентний тип структури стає переважаючим, що позначається у подальшому зростанні $T_{пл.}$ і $T_{кип.}$ зазначених сполук. Їхні значення суттєво поступаються за аналогічними значеннями лише найбільш тугоплавким й слабо летким металам, таким як W, Re, Os.

Далі можна обговорити можливості застосування складних фторидів металів, виходячи зі значень їхніх основностей та умовних температур одним з найперших було застосовано складний фторид Натрію та Алюмінію, т. званий кріаліт, Na_3AlF_6 . Його утворенню сприяє достатньо велика різниця основностей $\Delta B = 0.843$. Проте достатньо велика відмінність $T_{ум.}$ (≈ 83 K) робить процес випаровування далеким від конгруентного, й у залишку переважає $Na F$. Другою парою претендентів є PbF_2 та HfF_4 , для яких $\Delta B = 0.496$ з достатньо близькими значеннями $T_{ум.}$ ($\Delta T \approx 25$ K). Їх запропоновано як перспективний матеріал УФ діапазону спектру. Проте, майже ідеальною парою є VaF_2 та MgF_2 з $\Delta B = 0.523$ й майже однаковими ($\Delta T \approx 10$ K) умовними температурами [14].

Таблиця 2

Зміна температур плавлення та кипіння сполук Цирконію при аніонній заміні [12–14]

Table 2

Change in melting and boiling points of Zirconium compounds during anion replacement [12–14]

Сполука	ZrF ₄	ZrCl ₄	ZrBr ₄	ZrI ₄	ZrO ₂	ZrN	ZrC
A ^{z-}	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	O ²⁻	N ³⁻	C ⁴⁻
r _{A²⁻} , Å (КЧ = 6)	1.19	1.67	1.82	2.06	1.26	1.32	1.38**
B*	0.130	0.066	0.056	0.044	0.232	0.318	0.388
T _{пл.} , °C	910	437 (P)	450 (P)	499 (P)	2700	2990	3735
T _{кип.} , °C	906 (субл.)	333 (субл.)	357 (субл.)	431 (субл.)	4300	—	5100

Примітка: * – r_{Zr⁴⁺} = 0.86 Å (КЧ = 6); ** – наша оцінка (екстраполяція)

Таким чином, концепція кислотності-основності сприяє раціональному виборі відомих сполук та створенню нових, складних сполук на їхній базі як перспективних матеріалів для оптичних покриттів різного призначення.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Weber M.J. Handbook of laser science and technology supplement 2: Optical materials (M. J. Weber, Ed.), Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo, CRC Press, Inc., 1995.– 848 p.
2. Бубис И.Я., Вейденбах В.А., Духопел И.И., Зубаков В.Г., Качкин С.С., Кузнецов С.М., Лисицын Ю.В., Окатов М.А., Петровский Г.Т., Придатко Г.Д., Сергеев Л.В., Смирнов В.И., Суйковская Н.В., Торбин И.Д., Чунин Б.А. Справочник технолога-оптика. (Под общ. ред. С.М. Кузнецова и М.А. Окатова). Ленинград: Машиностроение. 1983.– 414 с.
3. Consumables for PVD applications. Evaporation materials and accessories. Leybold Optics. GmbH Catalogue, Alzenau, 2003.– 139 p.
4. Friz M., Waibel F. Coating Materials. In: Kaiser N., Pulker H.K. (Eds.) Optical interference coatings. Springer series in optical sciences. Berlin, Heidelberg, Springer.– 2003. – Vol. 88. – P. 105–130. https://doi.org/10.1007/978-3-540-36386-6_5
5. Котликов Е.Н., Кузнецов Ю.А., Лавровская Н.П., Тропин А.Н. Оптические пленкообразующие материалы для инфракрасной области спектра // Научное приборостроение.– 2008. – Т. 18, № 3. – С. 32–37.
6. Zinchenko V.F. Solid-phase complex compounds and composites of metal oxides, fluorides, and chalcogenides as materials for interference coatings: a review // Theor. Exp. Chem.– 2021. – Vol. 57, N4. – P. 262–271. <https://doi.org/10.1007/s11237-021-09694-2>
7. 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.
8. 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)
9. Зинченко В.Ф., Омельчук А.А., Тимухин Е.В. Прогнозирование и термодинамическая оценка растворимости соединений в солевых расплавах. Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов: Материалы докладов XVI Российской конференции (с международным участием). – Екатеринбург (РФ), 16–20 сентября 2013 г. – Т. 1. – С. 99–101.

10. Zinchenko V.F., Timukhin E.V., Pavlinchuk S.A., Nechiporenko A.V., Sadkovskaya L.V. Basicity-acidity and solubility of metal fluorides and oxides in salt melts // Russ. J. Electrochem.– 2012. – Vol. 48, N10. – P. 995–999. <https://doi.org/10.1134/S102319351210014X>
11. Зінченко В.Ф., Єрємін О.Г., Вольчак Г.В., Стоянова І.В. Спектроскопічне дослідження застиглих солових плавів систем NaCl-KCl-LnF₃ (Ln – La÷Lu) // Вісник Львівського університету. Серія хімічна.– 2020.– № 61, Ч. 2. – С. 394–403. <https://doi.org/10.30970/vch.6102.394>
12. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Изд. 2-е, испр. и доп. (Под общ. ред. В. А. Рабиновича). Ленинград: Химия. 1978.– 392 с.
13. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П. Свойства неорганических соединений. Справочник. (Под общ. ред. В. А. Рабиновича). Ленинград: Химия. 1983. –392 с.
14. Binnewies M., Milke E. Thermochemical data of elements and compounds. Second, Revised and Extended Edition. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH. 2002.– 928 p. <https://doi.org/10.1002/9783527618347>

Стаття надійшла до редакції 08.02.2023

V. F. Zinchenko¹, V. V. Menchuk², P. H. Doha¹

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

ACID-BASE PROPERTIES AND VOLATILITY OF FLUORIDES OF s-, p-, d-METALS

A correlation between acid-base properties and volatility parameters (temperature and enthalpy of vaporization) of fluorides of s-, p-, and d-metals was revealed. As a characteristic of acid-base properties, the basicity parameter proposed in the work, based on the size-charge characteristics of the ions that make up the compound, is taken. The value of the basicity parameter naturally decreases from fluorides of low-valent metals (I–III) to fluorides of high-valent metals (IV–VII). The indicated cation substitution results in a significant increase in the volatility of compounds, which is explained by a change in the type of crystal structure from ionic-covalent to molecular one typical for acid-type fluorides. Metal fluorides with intermediate values of the basicity parameter (Zr(IV), Hf(IV), Al(III)) are characterized by significantly higher values of temperature and evaporation enthalpy, that is, lower volatility compared to metal fluorides with a molecular type of structure, which indicates the manifestation of ionic-covalent type of structure.

The entropy of evaporation of metal fluorides with a molecular type of structure, as well as with an ionic-covalent type, is characterized by low values (80 ÷ 140 J/mol·K), which indicates minor changes in the structure of the molecules during evaporation. On the other hand, in the case of compounds with intermediate basicity (ZrF₄, AlF₃), the values of the entropy of evaporation are significantly higher (over 180 J/mol·K), which indicates significant structural changes. A method of experimental evaluation of the volatility of compounds by measuring the rate of the coating condensation on the substrate is proposed. It is shown the possibility of combining metal fluorides into complex compounds based on the principle of basicity and on the known values of the evaporation temperature and the conventional temperature.

The nature of the influence of anionic substitution in Zirconium compounds with the same charge of ions (F⁻ → Cl⁻ → Br⁻ → I⁻) and with a change in charge (F⁻ → O²⁻ → N³⁻ → C⁴⁻) on the basicity and volatility of the compounds was established. If in the first case there are no significant changes in the nature of the compounds, then in the second there is a sharp increase in melting and evaporation temperatures due to an increase in basicity.

Key words: basicity, volatility, metal fluorides, evaporation temperature, enthalpy and entropy of evaporation.

REFERENCES

1. Weber M.J. *Handbook of laser science and technology supplement 2: Optical materials*. (M.J. Weber Ed.), Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo, CRC Press, Inc., 1995, 848 p.
2. Bubis I. Ia., Veidenbakh V.A., Dukhopel I.I., Zubakov V.G., Kachkin S.S., Kuznecov S.M., Lisicyu Ju.V., Okatov M.A., Petrovskij G.T., Pridatko G.D., Sergeev L.V., Smirnov V.I., Sujkovskaja N.V., Torbin I.D., Chudin B.A. *Spravochnik tekhnolooha-optika* [Directory for technologist-optician] (S.M. Kuznetsov and M.A. Okatov Eds.). Leningrad, Mashinostroeniie, 1983, 414 p. (in Russian)
3. *Consumables for PVD applications. Evaporation materials and accessories*. Leybold Optics. GmbH Catalogue, Alzenau, 2003, 139 p.
4. Friz M., Waibel F. Coating Materials. In: Kaiser N., Pulker H.K. (Eds.) *Optical interference coatings*. Springer series in optical sciences. Berlin, Heidelberg, Springer, 2003, vol. 88, pp 105–130. https://doi.org/10.1007/978-3-540-36386-6_5
5. Kotlikov E.N., Kuznetsov Iu.A., Lavrovskaja N.P., Tropin A.N. *Opticheskie plenokobrazuiushchie materialy dlia infrakrasnoy oblasti spektra* [Optical film-forming materials for the infrared region of the spectrum] *Nauchnoe priborostroeniie*, 2008, vol. 18, no 3, pp 32–37. (in Russian)
6. Zinchenko V.F. *Solid-phase complex compounds and composites of metal oxides, fluorides, and chalcogenides as materials for interference coatings: a review*. *Theor. Exp. Chem.*, 2021, vol. 57, no 4, pp 262–271. <https://doi.org/10.1007/s11237-021-09694-2>
7. Zinchenko V.F., Menchuk V.V., Antonovich V.P., Timukhin Ie. V. *Kislотно-osnovnyie svoistva neorganicheskikh soedineniy: monografiia* [Acid-basic properties of inorganic compounds: a monograph]. Odessa, I.I. Mechnikov Odessa national university Publ. 2016, 144 p. (in Russian)
8. Zinchenko V.F., Menchuk V.V. *Amfoternist oksydneykh spoluk yak 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. (in Ukrainian). [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.3\(75\).211721](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.3(75).211721)
9. Zinchenko V.F., Omelchuk A.A., Timukhin E. V. *Prohnozirovanie i termodinamicheskaia otsenka rastvorimosti soedineniy v solevykh rasplavakh* [Prediction and thermodynamic evaluation of the solubility of compounds in salt melts] *Fizicheskaja khimiiia i elektrokhimiiia rasplavlennykh i tverdyykh elektrolitov: Materialy dokladov XVI Rossiyskoy konferentsii (s mezhdunarodnym uchastiiem)*. Iekaterinburg (RF), 16–20 sentiabria 2013 g., vol. 1, pp 99–101. (in Russian)
10. Zinchenko V.F., Timukhin E. V., Pavlinchuk S.A., Nechiporenko A. V., Sadkovskaya L. V. *Basicity-acidity and solubility of metal fluorides and oxides in salt melts*. *Russ. J. Electrochem.*, 2012, vol. 48, no 10, pp. 995–999. <https://doi.org/10.1134/S102319351210014X>
11. Zinchenko V.F., Yeriomin O. G., Volchak G.V., Stoianova I.V. *Spektroskopichne doslidzhennia zastyhlykh soliovykh plaviv system NaCl-KCl-LnF₃ (Ln – La÷Lu)* [Spectroscopic studies of stiffened salt melts of NaCl-KCl-LnF₃ (Ln – La÷Lu) systems]. *Visnyk Lvivskoho universytetu. Seriiia khimichna*, 2020, no 61, part 2, pp. 394–403. (in Ukrainian). <https://doi.org/10.30970/vch.6102.394>
12. Rabinovich V.A., Khavin Z. Ia. *Kratkiy khimicheskyy spravochnik* [Brief chemical directory] (V.A. Rabinovich Ed.). Leningrad, Khimiiia, 1978, 392 p. (in Russian)
13. Efimov A.I., Belorukova L. P., Vasilkova I. V., Chechev V.P. *Svoistva neorganicheskikh soedineniy. Spravochnik* [Properties of inorganic compounds. Directory]. (V.A. Rabynovych Ed.). Leningrad, Khimiiia, 1983, 392 p. (in Russian)
14. Binnewies M., Milke E. *Thermochemical data of elements and compounds*. Second, Revised and Extended Edition. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002, 928 p. <https://doi.org/10.1002/9783527618347>