

УДК 541.9 : 546.04 : 546.83

В. Ф. Зинченко¹, В. В. Менчук², В. П. Антонович¹¹Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины,
86 Люстдорфская дорога, г. Одесса, 65080, Украина, e-mail: vfzinchenko@ukr.net²Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, 2 Дворянская ул.,
г. Одесса, 65026, Украина, e-mail: menchuk@onu.edu.ua

ОСОБЕННОСТИ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ

Установлены особенности изменения кислотно-основных свойств кислородсодержащих соединений кремния и германия в зависимости от их положения в периодической системе. Проведено сопоставление физико-химических свойств их высших (SiO_2 и GeO_2) и низших (SiO и GeO) оксидов, а также их способности к взаимодействию с оксидами элементов (металлов и неметаллов) преимущественно основной или кислотной природы.

Ключевые слова: кислотно-основные свойства, оксиды кремния и германия, сложнооксидные соединения, химическое разнообразие.

ВВЕДЕНИЕ

Кислотность-основность кислородсодержащих соединений в растворе характеризуют, как правило, константами ионизации (константами кислотности и основности) соответствующих кислот, оснований и амфотерных гидроксидов, а также константами гидролиза ионов либо заряженных центров в солях сильных кислот (оснований).

В общей форме на сегодняшний день уже сформулированы закономерности изменения в периодической системе кислотности-основности оксидов и гидроксидов элементов:

- слева направо по периоду ослабевают их основные и усиливаются кислотные свойства;
- сверху вниз по группе уменьшаются кислотные свойства оксидов и гидроксидов металлов;
- чем выше степень окисления элемента, тем слабее основные свойства его оксида, гидроксида и, наоборот – сильнее кислотные свойства.

Вместе с тем, наблюдаются определенные особенности, обусловленные «предысторией» заполнения электронных оболочек. Так, известно немонотонное возрастание основных и уменьшение кислотных свойств в рядах оксидов и гидроксидов В–Al–Ga–In и в меньшей степени, С–Si–Ge–Sn.

Весьма детально новый подход к определению кислотности-основности твердофазных оксидов развит нами в опубликованных ранее работах [1-3].

Изменение свойств соединений кремния и германия типа MO_2 и MO

Дискуссии в отношении «алюминиево-галлиевой», «циркониево-гафниевой» [1] и, наконец, «кремниевое-германиевой» аномалий обусловлены тем интересом, который продолжает до сих пор привлекать к себе периодическая система и возможности ее развития. Если наличие первой из указанных особенностей практи-

чески не вызывает сомнений, то с последней из них не все так просто и требует дополнительного изучения.

Из приведенной ниже табл. 1 следует, что в ряду соединений элементов IV группы с общей формулой MO_2 диоксид германия занимает особое место по значениям как температур плавления и кипения, так и энтальпий их образования. Значения указанных параметров для диоксида титана, близкого по кислотно-основным свойствам к диоксидам кремния, германия и олова, приведены здесь для уточнения общей тенденции. Поскольку все указанные в таблице оксиды обладают преимущественно кислотными (хотя и слабо выраженными) свойствами, интерпретацию изменения их термических свойств можно построить следующим образом.

Таблица 1
Сравнительная таблица термических свойств диоксидов элементов [4]

Соединение / Параметр	SiO ₂	GeO ₂	SnO ₂	TiO ₂
T _{пл.} , °C	1550 (1728)	1116	1640	1870
T _{кип.} , °C	2950	2350	2500	3000
-ΔH ₂₉₈ ⁰ , кДж/моль	908	580 (555)	581	944

По мере усиления кислотных свойств оксидов с их преобладанием должна наблюдаться выраженная тенденция к “молекуляризации” структуры; в приведенном ряду оксидов это особенно выражено для GeO₂ и, в меньшей степени для SnO₂. Таким образом, уже само сопоставление термических параметров позволяет довольно определенно трактовать GeO₂ как оксид с наиболее выраженными среди оксидов аналогичного состава (исключая CO₂) кислотными свойствами. Кстати, последний, судя по его выраженной молекулярной структуре, является, так сказать, рекордсменом по выраженности кислотных свойств, в то время как SiO₂ – «антирекордсменом» (не говоря уже о TiO₂). Молекуляризация структур проявляется также в значениях давления насыщенного пара соединений (табл. 2). Действительно, GeO₂ проявляет наиболее высокое значение P_v, опережая SiO₂ ~ в 10⁷ раз; в то же время значения P_{SiO₂} и P_{TiO₂} близки между собой.

Для сопоставления в табл. 2 приведены значения давления пара для субоксидов тех же элементов. Поскольку у них преобладают основные свойства, скорее всего, в этом ряду должна наблюдаться обратная корреляция, т.е. GeO должен обладать наиболее выраженными основными свойствами, а SiO, напротив – наименее основными (наиболее кислотными). Действительно, SiO и SnO обладают, соответственно кислотными и амфотерными свойствами, в то время, как у GeO кислотные свойства не проявляются вовсе [5,6]. Однако, для ясности картины в дальнейшем будут сопоставляться кислотно-основные свойства лишь соединений состава MO₂.

Дополнительным фактором, свидетельствующим в пользу большей выраженности молекулярной структуры GeO₂ по сравнению с SiO₂, являются сравнительные данные о поверхностном натяжении (σ) и вязкости (η) их расплавов (табл.2). Так, значения σ расплавов указанных оксидов при температурах, близких к T_{пл.}, составляют около 300 и 248 мДж/м². Известно, что величина поверхностного натяже-

ния характеризует степень прочности связей структурных единиц и для жидкостей с чисто молекулярной структурой составляет десятки (до 100) мДж/м²; так, для H₂O значения σ лежат в пределах 60÷75, P₂O₅ – 50÷60 мДж/м². Интересной особенностью температурных зависимостей поверхностного натяжения SiO₂ и GeO₂ (как, впрочем, и B₂O₃) является возрастание значений σ с повышением температуры, что свидетельствует о структурных изменениях в расплавах этих оксидов.

Таблица 2

Давление насыщенного пара соединений состава MO₂ / MO
(M – Si, Ge, Sn, Ti) при 1800K / 1000K [4]

P, Па	Соединение MO ₂ / MO			
	SiO ₂	GeO ₂	SnO ₂	TiO ₂
	1.63·10 ⁻³	1.5·10 ⁴	0.4·10 ²	~10 ⁻³
	SiO	GeO	SnO	TiO
	2·10 ⁻⁴	20	0.5	5·10 ⁻¹⁶

Что же касается вязкости расплавов SiO₂ и GeO₂, их η лежат в области значений, соответствующих высоковязким жидкостям, а именно, 3200 Па·с для SiO₂ (при 1600°C) и 380 Па·с для GeO₂ (при 1500°C). Таким образом, значение η расплава GeO₂ на порядок ниже таковой для SiO₂ при сопоставимых температурах, что говорит в пользу более прочной пространственной структуры последнего из оксидов. Следует отметить, что вязкость чисто молекулярной жидкости, например, H₂O составляет величины порядка 10⁻⁵÷10⁻⁴ Па·с.

Прямым подтверждением большей или меньшей выраженности кислотности (основности) свойств может служить изменение свободной энергии Гиббса реакции образования сложных соединений из бинарных оксидов. В связи с ограниченностью такого рода данных, особенно, для германатных систем, пришлось прибегнуть к качественной оценке, т.н. «химического разнообразия» [3]. Для этого произведена выборка наиболее надежных данных о количестве и относительной устойчивости соединений, образующихся в системах оксид металла – SiO₂ (GeO₂) [7]. Такие данные для оксидных систем элементов I-VIII групп и кремния (германия) приведены в табл. 3. При их сопоставлении бросается в глаза заметно большее разнообразие (а в некоторых случаях – и прочность) химических соединений в системах с GeO₂ по сравнению с таковыми на основе SiO₂. Особенно заметно это проявляется для систем Ga₂O₃-MO₂ и CeO₂-MO₂, а именно, наличие соответствующих германатов и отсутствие силикатов металлов. При этом необходимо учитывать, что исторически сложилось так, что силикаты металлов изучены глубже и тщательнее по сравнению с германатами. Справедливости ради надо отметить преобладание количества и прочности соединений в некоторых силикатных системах, например, BaO-SiO₂ и PbO-SiO₂, однако, как раз данные об указанных системах являются весьма противоречивыми. Таким образом, по совокупности физических и химических свойств можно со значительной долей уверенности (вероятностью) утверждать о преобладании кислотных свойств GeO₂ по сравнению с SiO₂.

Для полноты картины мы попытались сопоставить степень выраженности основных свойств диоксидов кремния и германия. К сожалению, данных о системах SiO₂ и GeO₂ с другими кислотными оксидами, за исключением P₂O₅, в литературе не обнаружено.

Таблица 3
Сравнительная характеристика кислотных свойств SiO₂ и GeO₂

№ пп	M'O ₂		SiO ₂	GeO ₂
	M'O ₂	M'O ₂		
1	Ag ₂ O	Ag ₆ Si ₂ O ₇		Ag ₄ GeO ₄ *; Ag ₂ GeO ₃ *
2	BeO	Be ₂ SiO ₄		Be ₂ GeO ₄ *
3	MgO	MgSiO ₃ ; Mg ₂ SiO ₄		MgGeO ₃ ; Mg ₂ GeO ₄ ; Mg ₃ GeO ₆ *
4	CaO	CaSiO ₃ ; Ca ₂ SiO ₄ ; Ca ₃ SiO ₅		CaGe ₂ O ₅ ; CaGeO ₃ *; Ca ₃ GeO ₅
5	SrO	SrSiO ₃		SrGeO ₃ ; SrGe ₄ O ₉
6	BaO	BaSiO ₃ ; Ba ₂ SiO ₄ ; Ba ₃ SiO ₅ ; Ba ₈ Si ₃ O ₁₈		Ba ₃ GeO ₅ ; Ba ₂ GeO ₄ ; BaGeO ₃ *; BaGe ₃ O ₉
7	ZnO	ZnSiO ₃ ; Zn ₂ SiO ₄		ZnGeO ₃ *; Zn ₂ GeO ₄
8	Al ₂ O ₃	Al ₆ Si ₂ O ₁₃		Al ₂ GeO ₇ *; Al ₂ GeO ₅ *; Al ₄ GeO ₈ *
9	Ga ₂ O ₃	?		Ga ₄ Ge ₃ O ₁₂ ; Ga ₄ GeO ₈ ; Ga ₄ GeO ₅
10	In ₂ O ₃	In ₂ Si ₂ O ₇		In ₂ Ge ₂ O ₇
11	Sc ₂ O ₃	Sc ₂ Si ₂ O ₇		Sc ₂ Ge ₂ O ₇ ; Sc ₄ GeO ₈ *
12	Y ₂ O ₃	Y ₂ Si ₂ O ₇		Y ₄ GeO ₈ ; Y ₂ GeO ₅ ; Y ₂ Ge ₂ O ₇
13	La ₂ O ₃	La ₂ SiO ₅ ; La _{4,67} [SiO ₄] ₃ O; La ₂ Si ₂ O ₇		La ₄ GeO ₈ *; La ₃ GeO ₅ ; La _{4,67} [GeO ₄] ₃ O; La ₂ Ge ₂ O ₇
14	CeO ₂	?		CeGeO ₄
15	Ho ₂ O ₃	Ho ₂ SiO ₅ ; Ho ₄ Si ₃ O ₁₂ ; Ho ₂ Si ₅ O ₁₃ ; Ho ₂ Si ₆ O ₁₅		Ho ₄ GeO ₈ ; Ho ₂ GeO ₅ ; Ho ₂ Ge ₂ O ₇
16	Tm ₂ O ₃	Tm ₂ Si ₂ O ₇ ; Tm ₂ Si ₃ O ₉		Tm ₄ GeO ₈ ; Tm ₂ GeO ₅ ; Tm ₂ Ge ₂ O ₇
17	Yb ₂ O ₃	Yb ₂ Si ₂ O ₇ ; Yb ₂ SiO ₅ ; Yb ₂ Si ₃ O ₉		Yb ₄ GeO ₈ ; Yb ₂ GeO ₅ ; Yb ₂ Ge ₂ O ₇
18	Lu ₂ O ₃	Lu ₂ Si ₂ O ₇ ; Lu ₂ Si ₃ O ₉		Lu ₄ GeO ₈ ; Lu ₂ GeO ₅ ; Lu ₂ Ge ₂ O ₇
19	PbO	Pb ₅ SiO ₇ *; Pb ₄ SiO ₆ *; Pb ₃ SiO ₅ *; Pb ₂ SiO ₄ ; Pb ₃ Si ₂ O ₇ *; PbSiO ₃ ; Pb ₅ Si ₈ O ₂₁ *		PbGe ₃ O ₇ *; Pb ₃ GeO ₅ ; Pb ₅ Ge ₃ O ₁₁ *; Pb ₆ GeO ₈ *
20	MnO	MnSiO ₃		MnGeO ₃ *; Mn ₂ GeO ₄
21	FeO	Fe ₂ SiO ₄		Fe ₂ GeO ₄
22	CoO	Co ₂ SiO ₄		Co ₂ GeO ₄ ; CoGeO ₃
23	NiO	Ni ₂ SiO ₄		Ni ₂ GeO ₄

Примечание: «?» нет данных, *соединение нестабильно.

Как оказалось (табл. 4), SiO_2 и GeO_2 образуют с P_2O_5 практически идентичные по составу сложнооксидные соединения.

Таблица 4

Сравнительная таблица основных свойств SiO_2 и GeO_2

Система	Соединения			
$\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$	SiP_2O_7	$\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_9$	$\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$	$\text{Si}_5\text{O}[\text{PO}_4]_6$
$\text{GeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$	GeP_2O_7	$\text{Ge}_2\text{P}_2\text{O}_9$	$\text{Ge}_3(\text{PO}_4)_4$	$\text{Ge}_5\text{O}[\text{PO}_4]_6$

Однако прочность фосфатов кремния в целом заметно выше, чем фосфатов германия. По крайней мере, это касается пиро- и ортофосфатов состава MP_2O_7 и $\text{M}_3(\text{PO}_4)_4$, конгруэнтно плавящихся (при 1290°C и 1150°C , соответственно) в случаях кремния и разлагающихся в твердом состоянии, к тому же при более низких температурах (900°C и 1100°C) – для германия. Отсюда можно сделать качественный вывод о большей выраженности основных свойств SiO_2 по сравнению с GeO_2 .

И наконец, сопоставление кислотных свойств гидроксидов кремния и германия, правда, различающихся своим составом – H_4SiO_4 и H_2GeO_3 , соответственно (что тоже показательно!) также свидетельствует в пользу германия: $K_{\text{к}}=1.6 \cdot 10^{-10}$ и $1.9 \cdot 10^{-9}$, соответственно [6]. Кстати, и величина растворимости в воде GeO_2 (гексагональной модификации) значительно выше, чем SiO_2 [5, 6].

Конечно, неизбежно возникает вопрос о причинах проявления «кремниево-германиевой аномалии». Казалось бы, этому должно препятствовать возрастание ионного радиуса Ge^{4+} по сравнению с Si^{4+} (соответственно, 53 и 40 нм [9]). В то же время, как известно, электроотрицательность Ge выше таковой для Si (соответственно, 2.02 и 1.84 [10]). Это, несомненно, должно приводить к резкому усилению ковалентности и уменьшению полярности связи германий – кислород. В пользу этого говорит и резкое (почти в 2 раза) уменьшение (по абсолютной величине) энтальпии образования GeO_2 по сравнению с таковой для SiO_2 (табл. 1). Глубинной же причиной, как и в случае «алюминиево-галлиевой аномалии», очевидно, является наличие в Ge заполненной $3d$ -оболочки, которая, естественно, отсутствует у Si и, несомненно, оказывает влияние (пока еще не очень ясное) на выраженность кислотно-основных свойств. Этот эффект отдалено напоминает влияние $4f$ -оболочки на кислотно-основную «аномалию» в случае Zr и Hf и других постлантанидных элементов.

ВЫВОДЫ

Диоксид германия обладает экстремально низкими (по сравнению с SiO_2 и SnO_2) температурами плавления и кипения, а также значениями поверхностного натяжения и динамической вязкости расплавов. Это указывает на большой вклад молекулярной структуры, а значит, более выраженные кислотные свойства. Подтверждением этому служит более высокое значение константы кислотности водного раствора GeO_2 (H_2GeO_3) по сравнению с H_4SiO_4 .

Системы типа $\text{GeO}_2 - \text{M}_x\text{O}_y$, где M – металл, проявляют большее химическое разнообразие сравнительно с аналогичными системами на основе SiO_2 . В то же время, соединения SiO_2 с P_2O_5 обладают заметно более высокой прочностью по сравнению с аналогичными соединениями GeO_2 . Совокупность этих данных ука-

зывает на более выраженные кислотные и менее выраженные основные свойства GeO_2 по сравнению с SiO_2 , что подтверждает наличие «кремниево-германиевой аномалии» в ряду элементов IV группы периодической системы. Причины ее проявления, возможно, обусловлены заполнением предыдущего, $3d$ -электронного уровня в атоме германия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зінченко В.Ф., Антонович В.П., Тимухин Е.В. Кислотно-основные свойства неорганических соединений циркония и гафния в твердофазном состоянии и водных растворах // Укр. хим. журнал. – 2015. – Т. 81, № 6. – С.77.
2. Зінченко В.Ф., Антонович В.П. Твердофазные реакции в оксидных системах с позиций оксокислотности (оксоосновности) // Вісник УМТ. – 2015. – № 1(8). – С. 99.
3. Зінченко 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. Физико-химические свойства окислов: [справочник] / ред. Г.В. Самсонов.-М.: Metallurgia, 1978. – 472 с.
5. Тананаев И.В., Шпирт М.Я. Химия германия. М.: Химия, 1967. – 451 с.
6. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т.2. М.: Химия, 1967. – 400 с.
7. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: [справочник]. Вып.5. Двойные системы. Ч.1 / ред. Ф.Я. Галахов. Л.: Наука, 1985. – 384 с.
8. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: [справочник]. Вып.5. Двойные системы. Ч.2 / ред. Ф.Я. Галахов. Л.: Наука, 1986. – 354 с.
9. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность / ред. Б.Д. Степин, Р.А. Лидин. М.: Химия, 1987. – 696 с.
10. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография / ред. Е.Л Розенберг, С.И. Коппель. М.: Мир, 1976. – 541 с.

Стаття надійшла до редакції 18.10.2017

В. Ф. Зінченко¹, В. В. Менчук², В. П. Антонович¹

¹Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, 86 Люстдорфська дорога, м. Одеса, 65080, Україна, e-mail: vfzinchenko@ukr.net

²Одеський національний університет ім.І.І. Мечникова, 2 Дворянская вул., м. Одеса, 65026, Україна, e-mail: menchuk@onu.edu.ua

ОСОБЛИВОСТІ КИСЛОТНО-ОСНОВНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ОКСИГЕНОВИХ СПОЛУК СИЛІЦІЮ ТА ГЕРМАНІЮ

Встановлено особливості зміни кислотно-основних властивостей оксигенвмісних сполук Силіцію та Германію у залежності від їхнього положення у періодичній системі. Проведено зіставлення фізико-хімічних властивостей їхніх вищих (SiO_2 і GeO_2) і нижчих (SiO і GeO) оксидів, а також їх здатності до взаємодії з оксидами елементів (металів і неметалів) переважно основної або кислотної природи.

Ключові слова: кислотно-основні властивості, оксиди Силіцію та Германію, складнооксидні сполуки, хімічна різноманітність

V. F. Zinchenko¹, V. V. Menchuk², V. P. Antonovich¹

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

PECULIARITIES OF ACID-BASIC PROPERTIES OF SILICON AND GERMANIUM OXY-COMPOUNDS

Peculiarities of the change of acid-basic properties of Silicon and Germanium oxy-compounds as a function of the position of elements in the periodic system are established. It is stated that Germanium dioxide possesses much lower (compared to SiO₂ and SnO₂) temperatures of melting and boiling as well as lower surface tension and dynamic viscosity. This fact points out more income of the molecular structure, hence, more expressed acidic properties. The higher value of the constant of acidity of the aqueous solution of GeO₂ (i.e. H₂GeO₃) in comparison with H₄SiO₄ confirms the above mentioned. Systems of the GeO₂ – M_xO_y type, where M – metal, exhibit more chemical diversity compared to the analogous systems on the basis of SiO₂. For example, GeO₂ forms rather stable ternary compounds with Ga₂O₃ or CeO₂, but SiO₂, contrary, does not. At the same time, compounds of SiO₂ with P₂O₅ are much stronger, than analogous compounds of GeO₂. This fact means that SiO₂ has more basic properties than GeO₂. Unfortunately we have no other quasi-binary systems of SiO₂ or GeO₂ with more acidic oxides for the comparison. The sum of these data indicates on the more expressed acidic and less expressed basic properties of GeO₂ versus SiO₂, which is an additional confirmation of the “Silicon – Germanium anomaly” in the series of elements of the IV group of the periodic system. This phenomenon, probably, is caused by completion of the previous 3d – electronic level in an atom of Germanium. So, some resemblance between Si–Ge and Al–Ga pairs of elements takes place.

Keywords: acid-basic properties, Silicon and Germanium oxides, complex oxide compounds, chemical diversity.

REFERENCES

1. Zinchenko V.F., Antonovich V.P., Timukhin Ie.V. *Kislотно-osnovnyie svoistva neorganicheskikh soedineniy tsirkoniia i hafniia v tverdogaznom sostoianii i vodnykh rastvorakh* [Acid-basic properties of inorganic compounds of Zirconium and Hafnium in the solid-phase state and aqueous solutions] *Ukrainskiy khimicheskii zhurnal* – Ukrainian chemical journal, 2015, vol. 81, no 6, pp. 77-82. (in Russian).
2. Zinchenko V.F., Antonovich V.P. *Tverdogaznyie reaktsii v oksidnykh sistemakh s pozitsiy oksokislотности (oksoosnovnosti)* [Solid-phase reactions in the oxide systems from the position of oxyacidity (oxybasicity)] *Visnyk Ukrainskoho materialoznavchoho tovarystva* – Ukrainian material research society Herald, 2015, vol. 1, no8, pp. 99-112. (in Russian).
3. 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).
4. *Fiziko-khimicheskie svoystva okislov: spravochnik* [Physico-chemical properties of oxides: a directory] Ed. G.V.Samsonov. Moscow, Metallurgiiia. 1978, 472 p. (in Russian).
5. Tananaiev I.V., Shpirt M.Ia. *Khimiia germaniia* [Chemistry of Germanium] Moscow, Khimiia. 1967, 451 p. (in Russian).
6. Nekrasov B.V. *Osnovy obshchey khimii. T.2* [Bases of general chemistry.V.2] Moscow, Khimiia. 1967, 400 p. (in Russian).

7. *Diagrammy sostoiianiia sistem tugoplavkikh oksidov: spravochnik. Vyp.5 Dvoinyie sistemy. Ch.1* [Diagrams of the state of the systems of refractory oxides: a directory. Iss.5. Binary systems. Part 1] Ed. F.Ia.Galakhov. Leningrad, Nauka, 1985, 384 p. (*in Russian*).
8. *Diagrammy sostoiianiia sistem tugoplavkikh oksidov: spravochnik Vyp.5 Dvoinyie sistemy. Ch.2* [Diagrams of the state of the systems of refractory oxides: a directory. Iss.5. Binary systems. Part 2] Ed. F.Ia.Galakhov. Leningrad, Nauka, 1986,359 p. (*in Russian*).
9. Hiui Dzh. *Neorganicheskaia khimiia. Stroenie veshchestva i reaktsionnaia sposobnost* [Inorganic chemistry. Principles of structure and reactivity] Ed. B.D. Stepin, R.A. Lidin. Moscow, Khimiia. 1987, 696 p. (*in Russian*).
10. Gordon A., Ford P. *Sputnik khimika. Fiziko-khimicheskiye svoistva, metodiki, bibliografiia* [The chemist's companion. A handbook of practical data, techniques, and references] Eds. E.L. Rozenberg, S.N. Koppel. Moscow, Mir. 1976, 541 p. (*in Russian*).