

МЕХАНИЗМ ВЛИЯНИЯ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ НА ОКИСЛЕНИЕ КРАСНОГО ФОСФОРА

Г.Т. Шечков, А.И. Пачковский

Установлен ряд активности оксидов металлов при окислении аморфного красного фосфора. Предложены и обсуждаются электронные механизмы окисления, модели электронных переходов на контакте фосфор – оксиды металлов.

Ключевые слова: красный фосфор, окисление, добавки, влияние, механизм

ВВЕДЕНИЕ

Аморфный красный фосфор (α -P_к) широко применяется в специальной технике а также в других отраслях промышленности [1]. Применение фосфора основано на окислении, однако, в литературе отсутствует описание феноменологического механизма процесса окисления, детальных исследований низкотемпературного окисления и влияния внешних факторов, в т.ч. добавок, на процесс окисления. Эти сведения, равно как и механизм влияния добавок на окисление, крайне важны для обеспечения гарантийных сроков хранения композитов на основ α -P_к, а также для регулирования и оптимизации их рабочих характеристик.

Исследована кинетика низкотемпературного (50 – 80 °С) окисления исходного α -P_к и влияние гетерофазных добавок оксидов металлов (Cd, Mn, V, Mo, Fe, Cu) на процесс окисления фосфора в механических смесях. В работах [1-3] исследовано влияние металлов и солей металлов на окисление однако при этом авторы не стандартизировали дисперсность компонентов, не учитывали наличие продуктов неконтролируемого окисления исходного фосфора и влажность как фосфора, так и добавок, не учитывали возможное действие лигандов солей на окисление фосфора [3].

Поэтому, цель работы – изучение механизма влияния добавок оксидов металлов на окисление α -P_к при строгом учете и нормирование ведущих факторов влияющих на окисление.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного вещества использовали технический α -P_к (ГОСТ-8655-75). Для стандартизации условий была выделена наиболее представительная (до 80%) фракция (30–80 мкм), поскольку нами установлено что частицы фосфора размером менее 5-10 мкм обладают на порядок больше поверхностью, по сравнению с наиболее представительной фракцией 30-80 мкм, а также обла-

дают пониженной температурой воспламенения ($T_{всп}$) до 260 °С, в отличие от фракции, близкой к нашей с $T_{всп}$ равной 360-380 °С [4], что соответствует выводам из формулы Томпсона (1) [5,6] о том, что с уменьшением размера частиц их реакционная способность возрастает.

$$\ln(P_r/P_\infty) = \sigma M / r \rho \delta R T \quad (1)$$

где P_r, P_∞ – растворимость (при испарении – давлении паров) для частиц размером (r) и бесконечных (∞) размером (~100 мкм) соответственно; σ – поверхностная энергия; M – молекулярная масса вещества; ρ – плотность кристаллов; δ – толщина кристалла; R – газовая постоянная; T – температура.

Красный фосфор при длительном хранении самопроизвольно окисляется до фосфорной, фосфористой и фосфорноватистой кислот с сопутствующим выделением фосфина [1], поэтому фосфорные кислоты удалялись по специальной методике. Хранился фосфор над свежим P₂O₅ в течение 3-5 суток, при этом образование продуктов окисления аналитически не обнаружено.

Использовали порошкообразные оксиды, массой 1 вес. % от массы фосфора 1 г в пересчете на металл квалификации ЧДА (Fe₂O₃, MoO₃, CuO), Ч (MnO₂, V₂O₅), ОСЧ (CdO), которые были просеяны через сито с размером ячеек <80 мкм. Масса образцов 2 грамма. Смеси готовили механическим перемешиванием за 0,5 часа до начала окисления в фарфоровых прямоугольных кюветах с геометрической поверхностью фосфора $2,28 \times 10^{-3} \text{ м}^2$. Интервал температур окисления от 50 до 80 °С, относительная влажность ± 75 %, точность термостатирования $\pm 1,5$ °С.

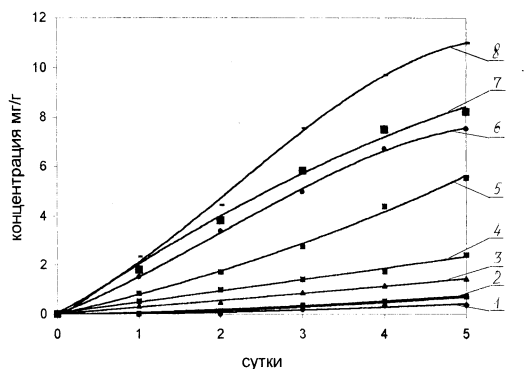
Фотометрический анализ продуктов окисления (H₃PO₂, H₃PO₃, H₃PO₄) проводили с шагом в 24 часа для трех образцов [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Интервал температур выбран с учетом фазовых превращений кислот (перехода из твердой в жидкую фазу) [1]: $T_{пл}(H_3PO_2) = 27,1$

$^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{пл}}(\text{H}_3\text{PO}_3)=70,2^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{пл}}(\text{H}_3\text{PO}_4)=42,9^{\circ}\text{C}$ с целью исключения влияния этих превращений на кинетику окисления.

В присутствии оксидов окисление фосфора заметно интенсифицируется на поздних стадиях окисления, что проявляется в нарастании количества конечного продукта H_3PO_4 . Добавки по каталитической активности располагаются в ряд: $\text{CuO} > \text{FeO} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{MoO}_3 > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{MnO}_2 > \text{CdO} > \text{P}_\text{к}$ (рисунок 1).



1- $\text{P}_\text{к}$, 2- CdO , 3- MnO_2 , 4- V_2O_5 , 5- MoO_3 , 6- Fe_2O_3 , 7- FeO , 8- CuO

Рисунок 1. Кинетика накопления H_3PO_4 при окислении $\text{P}_\text{к}$ и с добавками оксидов металлов при $E=50^{\circ}\text{C}$

Из кинетических кривых следует, что при 50°C и временах окисления до 5 суток окисление исходного фосфора и фосфора с добавками CdO , MnO_2 , V_2O_5 , MoO_3 , в наименьшей степени влияющих на окисление протекает по линейному закону. Для смесей с наиболее эффективными добавками Fe_2O_3 , FeO , CuO наблюдается отклонение от линейности после 3-4 суток окисления. Отклонение свидетельствует о переходе процесса окисления из кинетической в диффузионную область. На пятые сутки наиболее эффективная добавка CuO увеличивает выход H_3PO_4 в 30 раз, по сравнению с чистым $\text{P}_\text{к}$. При более высоких температурах $60, 70, 80^{\circ}\text{C}$ характер и порядок влияния добавок на окисление $\alpha\text{-P}_\text{к}$ сохраняются.

В литературе нет сведений о кинетике и механизме процесса образования фосфорных кислот при окислении фосфора в присутствии влаги, не ясно, является ли процесс последовательным: $\text{H}_3\text{PO}_2 \Rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 \Rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$, либо образование кислот — процесс параллельный.

Определенность может быть получена при изучении соотношения количеств кислот, образующихся при окислении исходного фосфора, и влияния внешних факторов, в том числе температуры и добавок на соотношение продуктов окисления. Поэтому в настоящей работе изучена кинетика накопления не только

конечного продукта H_3PO_4 , но и низших кислот: H_3PO_2 и H_3PO_3 при сравнительном окислении чистого фосфора и с добавками оксидов металлов в идентичных условиях.

Отметим, что при $T=50^{\circ}\text{C}$ количество фосфорной кислоты превышает количество других кислот в присутствии любых добавок, и для чистого фосфора соотношение $\text{H}_3\text{PO}_2:\text{H}_3\text{PO}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ выглядит так: 0,25:0,57:0,35. С повышением температуры количество фосфорной кислоты увеличивается и занимает 1-ое место по сравнению с H_3PO_2 и H_3PO_3 .

При окислении чистого $\text{P}_\text{к}$ при 80°C на пятые сутки соотношение количества кислот составляет 0,33:0,78:1,0, т.е. низшие кислоты доокисляются до H_3PO_4 .

При введении добавок и чем выше активность добавки происходит выравнивание соотношения количества кислот, т.е. наблюдается уменьшение количества H_3PO_3 и увеличение количества H_3PO_2 и H_3PO_4 кислот. В частности, в присутствии добавки V_2O_5 при тех же условиях ($T=80^{\circ}\text{C}$, $\tau=5$ суток) соотношение кислот соответственно равно: 0,99:0,99:1.

Изменение соотношения количества продуктов окисления с ростом температуры и при наличии добавок возможно, по меньшей мере, в результате трех процессов:

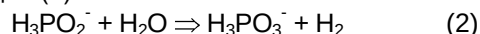
1. Добавки катализируют элементарный акт окисления собственно фосфора, что проявляется в увеличении доли H_3PO_2 в продуктах окисления.

2. Возрастание количества H_3PO_4 связано с протеканием реакций окисления фосфина, одного из продуктов окисления до H_3PO_4 в присутствии катализаторов[2].

При этом происходит восстановление ионов меди до металла или образование фосфида меди, в результате чего катализатор дезактивируется, вклад этого процесса в образование H_3PO_4 можно оценить, анализируя количество металлической меди и количество образующегося фосфида меди.

3. Добавки катализируют доокисление H_3PO_2 до H_3PO_3 и последней до H_3PO_4 , что весьма вероятно при температурах выше 60°C .

Например, в работе [7] показано, что в присутствии сплава (Cu, Ni) H_3PO_2 превращается в H_3PO_3 за несколько минут при температуре 90°C . При более низких температурах время превращения возрастает. Подобный эффект оказывает кобальт и сплав никеля с бором [7], при этом выделяется водород, согласно реакции (2):



Эти варианты процессов требуют дополнительных исследований.

Тонкий микромеханизм влияния добавок возможно установить при сопоставлении и анализе фундаментальных физических [8-13] и электрохимических свойств фосфора и добавок.

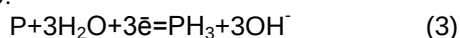
1. Электрохимический подход [13] состоит в том, что характер окисления в значительной степени зависит от потенциала окисления-восстановления соответствующих добавок и фосфора [13-15].

Нами показано, что окисление $\alpha\text{-P}_k$ в сухом воздухе практически не происходит. Во влажном воздухе максимальная скорость окисления наблюдается при относительной влажности воздуха 55-65%. Наличие паров воды и адсорбция их на поверхности фосфора и добавки позволяет предположить образование гальванической пары, т.е. электрохимическую природу реакции окисления. В этой связи рассмотрение окислительно-восстановительных процессов на контакте $\alpha\text{-P}_k$ - металл, $\alpha\text{-P}_k$ - оксид металла представляется наиболее общим подходом, который позволяет оценить влияние как катализирующих, так и ингибирующих добавок.

Влияние добавок должно коррелировать с интенсивностью протекания электрохимических реакций по величине и направлению изменения свободной энергии Гиббса ΔG_i . При отнесении ΔG_i к одному молю реагирующих веществ (n_i) реакции она характеризуется величиной потенциала восстановления $E' = \Delta G_i / n_i$

Для различных элементов, чем больше будет по абсолютной величине величина E' , тем более сильным будет окислитель (более энергичный акцептор электронов) и тем слабее будет соответствующий ему восстановитель. При этом потенциалы реакций, лежащие выше уровня потенциала реакции водорода $\text{H} + \text{aq} + e \rightarrow 1/2(\text{H}_2)$, условно принятой за нуль, считаются отрицательными, ниже – положительными. Стандартный потенциал восстановления обозначается через E_0 в том случае, если он определен при стандартных условиях ($T=296\text{ K}$, $P=1013\text{ ГПа}$, активности и парциальные давления всех компонентов равны единице).

Отсюда вещества с большим абсолютным значением отрицательного потенциала восстановления, чем для изучаемой реакции с $E_0 = -0,89$:



вероятно, будут ингибиторами окисления, тогда вещества с положительными значениями потенциала восстановления будут катализаторами окисления, т.к. они не смогут существовать в водных растворах в стандартных

условиях и будут окислять фосфор, а сами восстанавливаться. Это следует из представленных в таблице 1 сопряженных рядов.

Таблица 1

Элемент-ингибитор	Al^{3+}	Mg^{2+}	Pb^{2+}	Mn^{2+}	Cd^{2+}	Cr^{3+}	Zn^{2+}
Потенциал восстановления, E_0 , В	-2,31	-2,69	-0,13	-1,55	-0,81	1,30	1,25
Элемент-катализатор	Ag^+	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Fe^{2+}			
Потенциал восстановления, E_0 , В	0,22	0,167	-0,45	-0,76			

Выпадение из ряда некоторых значений потенциалов (Pb , Cd) обусловлено отклонением наших условий от стандартных. Для более корректных заключений необходимо пересчитывать E_0 к нестандартным условиям E по уравнению Нернста[14]:

$$E = E_0 - (RT/nF) \ln(\text{Па}_{\text{Red}}/\text{Па}_{\text{Ox}}) \quad (4)$$

где R – газовая (Дж/кг·К); T – абсолютная температура; n – число моль электронов, участвующих в реакции восстановления; F – число Фарадея; Пав. – произведение активностей всех восстановленных – (redox), (окисленных – (ox) компонентов).

На практике активность в зависимости от концентрации, температуры и давления меняется сложным образом и пересчет не всегда возможен.

На основании значений потенциала восстановления наиболее эффективными ингибиторами окисления фосфора должны соли, оксиды или гидроксиды Ca , Sr , Ba , для которых E соответственно равны -3.03, -2.99, -2.97, а так же TiO_2 .

2. Электронные переходы при окислении фосфора.

Окисление обусловлено электронными процессами точнее направлением электронных переходов на контакте фосфор-кислород- H_2O -оксид.

Поэтому анализ влияния добавок мы проводим с позиции физики полупроводников[8-12,18], в частности, с рассмотрением контактных явление на границе раздела фаз: металл-полупроводник, оксид(соль)-полупроводник- $\alpha\text{-P}_k$. Аморфный красный фосфор ($\alpha\text{-P}_k$) имеет оптическую ширину запрещенной зоны $\Delta E_0 = 1,8\text{-}2,0\text{ эВ}$, определенную нами из спектров отражения, и термическую ширину запрещенной зоны ΔE_T от 0,9 до 1,1 эВ определенную из измерений темновой

электропроводности в зависимости от типа образцов α -Р_к.

Так фиолетовая и ярко-красная составляющая фосфора с размером частиц от 20 до 80 мкм и от 0,1 до 20 мкм имеют соответственно размер и тип проводимости [11].

Поскольку электронные переходы быстры, то стадией, лимитирующей процессы на границе раздела фаз, является стадия массопереноса-диффузии реагирующих веществ. Поэтому влияние добавок будет сказываться лишь в кинетической области процесса на ранних стадиях окисления до 1,5-3 суток в зависимости от температуры. В диффузионной области процесса, после образования пленки продуктов окисления, влияние добавок будет стремиться к минимуму и лимитировать процесс будет либо диффузия O₂ и H₂O через пленку кислот к поверхности не окисленного фосфора, либо диффузия PH₃ в противоположном направлении, т.е. в атмосферу. Наши и литературные данные подтверждают эти соображения, после 1,5-3 суток влияние добавок резко снижается в результате перехода процесса в диффузионную область.

Модели электронных переходов.

Такой подход позволяет построить модели электронных переходов для фосфора как n- так и p-типа с гетерофазными добавками, имеющими работу выхода электронов (ϕ) большую или меньшую, по сравнению с фосфором. Исходя из теории контактных явлений [8,9,10,12,18], для фосфора с p-типом проводимости справедливы схемы электронных переходов, представленные на рисунке 2а и 2б:

На основе направления электронных переходов, зависящих от контактной разницы потенциалов, возможно сделать обобщенные заключения о каталитическом или ингибирующем влиянии добавок с учетом физико-химии процесса окисления. Следует учитывать, что фосфор отдает электрон – он окисляется, в противном случае – он восстанавливается.

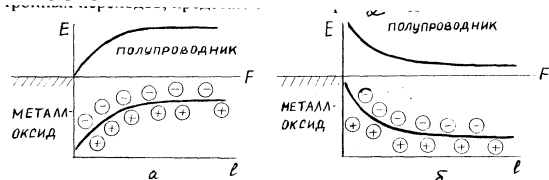


Рисунок 2 – направление электронных переходов для фиолетового α -Р_к p-типа: а) $\phi_{\text{ме}} < \phi_{\alpha\text{-p}}$; б) $\phi_{\text{ме}} > \phi_{\alpha\text{-p}}$, F-положение уровня Ферми после контакта металла и полупроводника

Рассмотрим контакт металла с полупроводником (фиолетовым фосфором p-типа) при условии, что работа выхода электронов из фосфора больше, чем у металлов (оксидов) ($\phi_{\text{ме}} < \phi_{\alpha\text{-p}}$). Сразу после соприкосновения фосфора с металлом (оксидом) на контакте электроны начинают переходить из металла на свободные уровни энергии в валентной зоне фосфора (рис. 2а). Поэтому фосфор будет приобретать отрицательный заряд в приконтактной области, а металл (оксид) положительный за счет эмиссии дырок из полупроводника в металл (оксид). Концентрация электронов в приконтактной области фосфора возрастает, а дырок – уменьшается, и возникает антизапорный слой. В итоге такие добавки металлов, и по аналогии добавки оксидов и солей, будут ингибировать окисление фосфора.

В том случае, если $\phi_{\text{ме}} > \phi_{\alpha\text{-p}}$, схема переходов изменяется (рис. 2б). На контакте возникает потенциальный барьер, препятствующий переходу из полупроводника в металл. Барьер возникает вследствие образования в приконтактной области полупроводника слоя, обедненного электронами, и поэтому в полупроводнике возникает положительный пространственный заряд. Такие добавки будут катализировать процесс окисления фосфора.

В случае контакта α -Р_к n-типа с металлом (оксидом) при $\phi_{\text{ме}} > \phi_{\alpha\text{-Рк}}$ (рис.3а) в приконтактном слое фосфора образуется дополнительный потенциальный барьер, который препятствует переходу электронов из полупроводника в металл. Барьер образуется в результате образования в фосфоре слоя, обедненного электронами проводимости, т.е. представляющего собой положительный пространственный заряд. При таком соотношении работ выхода добавки будут катализировать окисление.

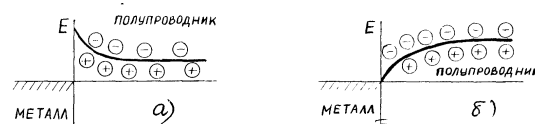


Рисунок 3. Направление электронных переходов для α -Р_к n-типа: а) $\phi_{\text{ме}} > \phi_{\alpha\text{-Рк}}$; б) $\phi_{\text{ме}} < \phi_{\alpha\text{-Рк}}$

В случае, когда $\phi_{\text{ме}} < \phi_{\alpha\text{-Рк}}$ (рис.3б) после контакта начинается переход электронов из металла на свободные уровни энергии зоны проводимости полупроводника (фосфора), которые расположены ниже, чем в металле, т.е. происходит накачка фосфора электронами и такие добавки будут ингибировать окисление фосфора n-типа.

В рассмотренных схемах не принимается во внимание роль примесных доноров и акцепторов электронов в фосфоре, т.к. их влияние в аморфных полупроводниках нивелируется частичным перекрытием разрешенных состояний из валентной зоны проводимости в запрещенной зоне за счет высокой концентрации собственных дефектов аморфного фосфора (не спаренные спины, вакансии, оборванные связи и т.д.) на уровне 10^{18} - 10^{19} шт. см⁻³ [9,10,11,18,19].

В схемах не учитывались адсорбированные слои, изолирующие промежутки, что расширит разнообразие вариантов электронных переходов, а также необходимо учесть тип проводимости добавки при контакте с фосфором.

Следует дополнительно и отдельно рассмотреть влияние компонентов атмосферы, прежде всего кислорода и паров воды. Это тем более интересно, что в сухой атмосфере окисление фосфора не происходит, и лишь пары воды резко ускоряют окисление фосфора.

Следствия электронного подхода.

Рассмотренные явления на контакте фосфор-добавка уже сейчас позволяют объяснить и предсказать особенности окисления технического красного фосфора.

Во-первых, при окислении технического аморфного красного фосфора, состоящего из двух фаз-составляющих ярко-красной и фиолетовой, кинетические кривые будут иметь классический S-образный характер с 2 максимумами скорости

Первый максимум обусловлен окислением нестабильной ярко-красной фазой – составляющей, содержание которой не превышает 10%. Второй максимум обусловлен окислением доминирующей (80-90%) стабильной фиолетовой фазы-составляющей промышленного красного фосфора, окисление которой катализируется продуктами окисления ярко-красной фазы. Разный тип электропроводности фаз фосфора обуславливает адсорбцию ярко-красной составляющей на поверхности фиолетовой, чем и обусловлен бурый цвет технического фосфора.

Наконец, создав электрохимическую ячейку, в которой за счет внешнего электрического поля можно менять (регулировать) знак заряда поверхности фосфора, можно оценить лимитирующую стадию процесса окисления: 1 – адсорбция окислителя на поверхность фосфора; 2 – собственно акт окисления фосфора; 3 – диффузия молекул O₂ и H₂O на поверхности α-P_к; 4 – диффузия реа-

гентов и продукта окисления PH₃ через слой конденсированных продуктов окисления.

Особый интерес представляет корреляция между окисляемостью фосфора и стехиометрией оксидов, которые определяют физико-химические свойства [19] и, в частности, работу выхода электронов, а также такие электрофизические свойства, как тип и величину проводимости и, следовательно характер электронных переходов на границе контакта фосфор – металл, фосфор – оксид. Это крайне важно учитывать, поскольку реакция на границе фаз в гетерогенных смесях определяется величиной поверхности контакта фаз, однако этот фактор мы стабилизировали, благодаря стандартизации образцов по дисперсности.

По литературным данным [19] оксид SiO является собственным полупроводником, в котором проводимость осуществляется одновременно электронами и дырками. Для оксида FeO характерны такие виды дефектов, как катионные вакансии или междузельные ионы кислорода [19]. Наличие катионных вакансий с эффективным отрицательным зарядом приводит в соответствии с принципом компенсации заряда к появлению положительно заряженных носителей тока – дырок следовательно, оксид железа обладает проводимостью p-типа. Для оксидов Fe₂O₃, MoO₃, V₂O₅, MnO₂, CdO характерен такой вид дефектов решетки, как анионные вакансии, несущие эффективный положительный заряд. Это обуславливает недостаток ионов кислорода в нормальных узлах решетки, по сравнению со стехиометрическим составом. Поэтому в оксидах с дефицитом кислорода проводимость обусловлена электронами, компенсирующими избыточные положительные заряды анионных вакансий, т.е. это полупроводники n-типа.

Тонкий механизм электронных переходов на границе раздела α-P_к / MeO в связи с окислением системы будет рассмотрен нами в отдельной работе.

ВЫВОДЫ

1. Установлен ряд каталитического влияния оксидов металлов на окисление красного фосфора: CuO>FeO>Fe₂O₃>MoO₃>V₂O₅>MnO₂>CdO>P_к.

2. По литературным данным составлены ряды оксидов и металлов-катализаторов и ингибиторов окисления красного фосфора.

3. впервые установлены корреляции между каталитической активностью и ингибирующей способностью добавок на окисление фосфора с их физическими свойствами: работой

выхода электронов, типом проводимости, энергией решетки и потенциалом восстановления.

4. Впервые предложено объяснение наблюдаемых эффектов с позиции электронной теории катализа и контактных явлений в полупроводниках и применимость электрохимического подхода-сравнения потенциалов восстановления в рядах фосфор-оксид.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бродский А.А., Бланштейн В.А. и др. Переработка фосфора. –Л.: Химия, 1985.-200с.
2. ВанВезер Дж. Фосфор и его соединения. –М.: Ин. лит., 1962. -688с.
3. Влияние различных примесей на процесс окисления красного фосфора / Н. Д. Таланов, Т.П.Золотухина, Л.В. Васильева // Тр.НИИУИФ.-1975.-Вып. 226.-С. 62-64.
4. Шечков Г.Т., Домин А.В., Нескородова Н.А. // Ж. прикл. химии. -1993.№9. С 1498-1452
5. Шечков Г.Т. Кристаллохимические основы технологии неорганических веществ: Учеб.пособие. – Барнаул., 1984.-91с.
6. Шечков Г.Т. Физико-химия процессов получения неорганических солей с регулируемыми свойствами: Учеб.пособие. –Барнаул., 1989.-81с.
7. K.A. Holbrook, P.J. Tnist // J. Chem. Soc. Dalton Transactions 1972, v.1., №12, p.1865-1870.
8. Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках / Под ред. Ф.Ф. Волькенштейна. – М.: Мир, 1969.-402с.
9. Волькенштейн Ф.Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. - М.: Наука, 1987.-432с.
10. Епифанов Г.И. Твердотельная электроника. – М.: Высш. шк., 1986.-304с.
11. Шечков Г.Т., Аржанова И.Н., Домин А.В. Электропроводность и диэлектрическая проницаемость аморфного красного фосфора. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ им. И.И. Ползунова, Вып. 4, 1995.-166с.
12. Петровский И.И. Электронная теория полупроводников. - Минск: Изд-во БГУ им. В.И. Ленина, 1973.-264с.
13. Шечков Г.Т. // Тез. докл. научно-практ. региональн. конф. "Нестационарные электрохимические процессы". – Барнаул, 1989.-С.169-170.
14. Лилич Л.С., Хрипун М.К. Растворы в неорганической химии. – Л.: Изд-во Ленинград. ун-та, 1984.-160с.
15. Добоши И.Д. Электрохимические константы. Справочник для электрохимиков. – М.: Мир, 1980.-370с.
16. Физико-химические свойства элементов. Справочник под редакцией Г.В. Самсонова. – Киев: Наукова думка, 1965.-360с.
17. Справочник химика/ Под ред. С.А. Зониса и Г.А. Симонова. Уч.-изд. Т.1. Л.: Госхимиздат, 1963.
18. Фистуль В.И. Введение в физику полупроводников. – М.: Высш. шк., 1984.-352с.
19. Кофрстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. – М.: Высш. шк., 1973.-170с.