

В.Ф.Зинченко, В.П.Антонович, Е.В.Тимухин

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ В ТВЕРДОФАЗНОМ СОСТОЯНИИ И ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Обсуждены кислотно-основные свойства неорганических соединений циркония и гафния и их соответствие положению в Периодической системе элементов. На основе предложенного параметра основности сделано заключение о большей основности оксида и фторида циркония по сравнению с аналогичными соединениями гафния, что является следствием лантанидного сжатия в ряду $4f$ -элементов. Этот вывод подтвержден анализом относительной прочности сложных оксидов циркония и гафния, в которых ZrO_2 и HfO_2 играют роль как основных (системы $Zr(Hf)O_2-MO_2$ ($M - Ge, Ti$)— P_2O_5), так и кислотных (системы $Mg(Ca)O-Ln_2O_3-Zr(Hf)O_2$) оксидов. Отмечено, что различия кислотных (основных) свойств гидроксидов указанных металлов выражены заметно слабее, чем у соответствующих оксидов.

ВВЕДЕНИЕ. При всей фундаментальности таких химических понятий, как металлические (неметаллические) свойства элементов [1, 2], и связанных с ними терминов кислотно-основные свойства [3–5] ионов металлов и неметаллов, их оксидов, гидроксидов, солей, соответствующие строгие дефиниции в энциклопедической, учебной, монографической литературе практически отсутствуют.

Общие закономерности изменения металлических (неметаллических) свойств элементов в Периодической системе обычно выражают классическими положениями: слева направо в периоде металлические свойства элементов уменьшаются, неметаллические свойства усиливаются, увеличивается электроотрицательность; в группах сверху вниз усиливаются металлические свойства элементов и уменьшается их электроотрицательность.

Следует отметить, что понятие металлические (неметаллические) свойства применяют, как правило, к элементам, но не к их соединениям. Более подробно, но также в достаточно общей форме сформулированы закономерности изменения в Периодической таблице элементов основности (кислотности) оксидов и гидроксидов элементов: слева направо по периоду ослабевают основные (усиливаются кислотные) свойства оксидов и гидроксидов металлов; сверху вниз по группе усиливаются основные и ослабевают кислотные свойства оксидов и гидроксидов металлов; чем выше степень окисления элемента,

тем слабее основные свойства и сильнее кислотные свойства его оксида, гидроксида.

Уровень металлических (неметаллических) свойств элементов чаще всего оценивают величинами энергий ионизации, сродства к электрону, а также электроотрицательностью. Основность (кислотность) гидроксидов в растворе характеризуют, как правило, константами ионизации соответствующих кислот или сопряженных им оснований, константами гидролиза ионов металлов в солях сильных кислот (либо кислотных остатков в солях сильных оснований). Существенно, что в литературе не акцентировано внимание на возможностях прогноза направления протекания реакций между соединениями, исходя из их основности (кислотности); на некоторых различиях этих свойств, характерных для ионов металлов в растворах и соответствующих твердофазных неорганических соединений.

Цель работы — анализ литературных данных о кислотно-основных свойствах неорганических соединений элементов (главным образом циркония и гафния). При этом основное внимание уделено авторским подходам к описанию основности (кислотности) твердофазных соединений и на этой основе возможностям прогноза их взаимодействий.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. *О кислотности (основности) ионов циркония и гафния в водных растворах.* Огромный массив данных о результатах определения констант гидролиза ионов металлов (K_{it}) (или констант образования

их гидроксокомплексов β_i) систематизирован в книгах [6–9], а их связь с положением элемента в Периодической системе рассмотрена в работах [9–14]. В общем и упрощенном виде (без гидратных оболочек и коэффициентов активности ионов) уравнение гидролиза иона металла можно записать в виде:



Константы гидролиза обычно представляют:

$$K_{iГ}^{общ} = \frac{[M(OH)_i^{(z-i)+}][H^+]^i}{[M^{z+}]} = K_{1Г} \cdot K_{2Г} \dots K_{iГ}. \quad (2)$$

Из уравнения (2) следует, что константа гидролиза определяет степень кислотных свойств соответствующего иона металла. Его константа основности ($K_{осн.i}$) связана с константой гидролиза через ионное произведение воды (K_w) выражением (3):

$$K_{осн.i} = \frac{[M^{z+}][OH^-]^i}{[M(OH)_i^{(z-i)+}] = K_w / K_{iГ}. \quad (3)$$

Приведенные в справочной и монографической литературе значения констант гидролиза (или констант образования гидроксокомплексов) одного и того же иона металла (особенно установленные разными методами) часто существенно различаются (иногда на порядки). Объективных критериев “правильности” констант гидролиза нет, и такие критерии в ближайшее время вряд ли будут сформулированы. Можно лишь предположить, что “правильные” константы в рядах ионов металлов должны соответствовать их положению в Периодической системе.

Ряд приведенных в литературе данных о константах образования гидроксокомплексов Zr(IV) и Hf(IV) [6, 9, 13, 14] указывает на большую основность гафния и большую склонность к гидролизу ионов циркония (IV), что соответствует положению этой пары элементов–“близнецов” в Периодической таблице. Однако известны многочисленные отклонения от такой закономерности [15, 16]. В обстоятельном обзоре А.М.Чекмарева [16] упомянутые аномалии разнообразно и глубоко проанализированы, что позволило автору констатировать несколько принципиальных заключений: ионный, ковалентный (металлический) радиусы, электроотрицательность у Hf(IV) меньше, чем у Zr(IV), что харак-

теризует ион гафния (IV) как более кислотный, чем Zr(IV), и противоречит общепринятым закономерностям. А.М.Чекмарев вполне обоснованно считает, что устоявшиеся представления о большей устойчивости в водных растворах комплексов циркония (по сравнению с гафнием) объясняются “неоправданным исключением из рассмотрения дегидратации иона металла при образовании комплекса”. Исходя из данных о большей энергии гидратации иона Hf(IV), стандартных термодинамических характеристиках реакций образования Zr(OH)₄ и Hf(OH)₄ в водных растворах, автор [16] приходит к заключению о большей склонности к гидролизу (большей кислотности) иона Hf(IV), чем Zr(IV). К аналогичным выводам приходят авторы работы [15] на основании расчетов методом полной релятивистской теории функционала плотности электронной структуры гидратированных, гидролизованных, фторидных и хлоридных комплексов циркония, гафния и резерфордия. Существенно, что для твердофазных соединений циркония и гафния отмечена большая основность ZrO₂, Zr(OH)₄ по сравнению с HfO₂, Hf(OH)₄. Для объяснения такого отклонения от общей закономерности (не только для циркония и гафния) предпринята попытка охарактеризовать основность (кислотность) различных неорганических соединений в твердом состоянии.

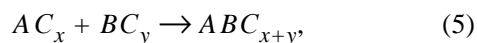
Концепция основности (кислотности) неорганических соединений. Ранее [17–19] нами предложены объективные критерии характеристики кислотно-основных свойств твердофазных неорганических соединений, исходя из структурно-энергетических и зарядовых параметров ионов и связей металл–неметалл. В качестве характеристики основности соединения в расчете на 1 связь катион–анион предложен параметр основности (B), рассчитываемый из соотношения:

$$B_{M-X} = I_{M-X} \frac{z_X \cdot r_M^2}{z_M \cdot r_X}, \quad (4)$$

где z_M , z_X , r_M , r_X — формальные заряды и ионные радиусы катиона металла и аниона неметалла либо анионной группы (OH⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻ и др.) соответственно, причем последние взяты по Шеннону [3] с учетом координационных чисел ионов в соответствующих структурах, I_{M-X} — ионность связи металл–неметалл.

Данный подход, естественно, применим к соединениям с преимущественно ионным характером связи, а именно, к оксидам, гидроксидам, солям достаточно активных металлов, в которых величина $I > 0.6$. Кроме того, следует сделать оговорку в отношении мягкости-жесткости ионов по Пирсону. В описанную концепцию не вписываются соединения, содержащие катионы либо анионы, обладающие заметной поляризуемостью (то есть заведомо "мягкие" либо с промежуточной "мягкостью"). Отсюда следует, что этой концепции соответствуют соединения, содержащие катионы [3]: $\text{Li}^+ - \text{Cs}^+$, $\text{Be}^{2+} - \text{Ba}^{2+}$, B^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Gd^{3+} , Lu^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} и анионы: F^- , O^{2-} , OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- . Параметр кислотности, очевидно, является величиной, обратной основности. Отсюда следует, что соединения крупного малозарядного катиона (K^+ , Ba^{2+}) с небольшим многозарядным анионом (например, O^{2-}), а также высокой ионностью связи должны обладать основными свойствами; напротив, соединения, например, оксиды небольших многозарядных "катионов" (Si^{4+} , Ti^{4+}) будут проявлять преимущественно кислотные свойства. Кроме того, основность оксидов гораздо выше, чем соответствующих гидроксидов металлов, поскольку заряд иона O^{2-} в 2 раза выше, чем иона OH^- , в то время как их радиусы практически одинаковы (1.26 и 1.23 Å соответственно). Кислотно-основные свойства присущи не только оксидам и гидроксидам, но и другим бинарным (фторидам, хлоридам, сульфидам) и тернарным (нитратам, сульфатам, карбонатам) соединениям. В табл. 1 в качестве примера приведены рассчитанные параметры основностей различных оксидов и фторидов.

Предложенная концепция позволяет прогнозировать возможность протекания кислотно-основных реакций образования сложного соединения как из более простых, так и обменных реакций между двумя соединениями. В первом случае все достаточно ясно: чем выше разность основностей соединений, тем выше вероятность их взаимодействия с образованием более сложного соединения по схеме:



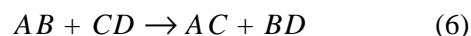
то есть протекание реакции определяется значением $|B_{BC_y} - B_{AC_x}|$: чем оно выше, тем выше вероятность сложного соединения.

Т а б л и ц а 1

Расчетные значения параметра основности некоторых оксидов и фторидов металлов

Соединение	I_{M-X}	B_{M-X}	Соединение	I_{M-X}	B_{M-X}
MgO	0.85	0.395	MgF ₂	0.92	0.253
ZnO	0.79	0.385	CaF ₂	0.95	0.462
Al ₂ O ₃	0.76	0.145	SrF ₂	0.95	0.571
La ₂ O ₃	0.77	0.458	BaF ₂	0.92	0.699
Ce ₂ O ₃	0.77	0.441	AlF ₃	0.90	0.107
Nd ₂ O ₃	0.77	0.422	ScF ₃	0.90	0.210
Eu ₂ O ₃	0.75	0.387	LaF ₃	0.92	0.421
Gd ₂ O ₃	0.77	0.389	CeF ₃	0.92	0.408
Lu ₂ O ₃	0.78	0.338	NdF ₃	0.92	0.388
GeO ₂	0.54	0.038	EuF ₃	0.91	0.360
TiO ₂	0.64	0.119	LuF ₃	0.92	0.314
ZrO ₂	0.76	0.236	ZrF ₄	0.86	0.157
HfO ₂	0.76	0.232	HfF ₄	0.86	0.154

Несколько сложнее ситуация в случае обменных реакций. Здесь, очевидно, выполняется принцип выравнивания основностей, и критерием возможности протекания реакции



должно служить неравенство:

$$|B_{AB} - B_{CD}| > |B_{AC} - B_{BD}|. \quad (7)$$

Из расчетов параметров основности ZrO₂ и HfO₂ (табл. 1) следует, что диоксид циркония обладает несколько более выраженными основными свойствами, чем диоксид гафния. Представлялось интересным спрогнозировать на этой основе и сопоставить способности ZrO₂ и HfO₂ к основно-кислотному взаимодействию.

Сопоставление основности соединений. M'O₂ — MO₂ (M' — Zr, Hf; M — Ge, Ti). В системе M'O₂ — GeO₂ первое из соединений играет роль основания, поскольку $B_{M'O_2} \gg B_{GeO_2}$ (табл. 1), то есть реакция должна происходить по схеме:



Поскольку $B_{ZrO_2} > B_{HfO_2}$, заранее можно предположить большую вероятность образования именно соединений циркония по сравнению с соединениями гафния. Диоксид циркония образует с GeO₂ два соединения состава ZrGeO₄ и Zr₃GeO₈

[20]. Германаты гафния HfGeO_4 и Hf_3GeO_8 менее стабильны по сравнению с аналогичными соединениями циркония.

По данным работы [21], диоксиды циркония и гафния при взаимодействии с диоксидом титана образуют подобные между собой соединения состава MTiO_4 , где М – Zr, Hf. Соединение ZrTiO_4 является инконгруэнтно плавящимся, однако оно образует конгруэнтно плавящийся твердый раствор с областью гомогенности 41–53 % мол. TiO_2 при 1700 °С. Сведения о характере плавления HfTiO_4 отсутствуют; в то же время значительно более широкая область гомогенности (20–53 % мол. TiO_2 при 1700 °С) твердого раствора на его основе свидетельствует, видимо, о меньшей устойчивости данного соединения по сравнению с ZrTiO_4 . Приведенные данные подтверждают вывод о том, что соединения циркония более основны по сравнению с гафнием.

$\text{M}'\text{O}_2\text{—P}_2\text{O}_5$. Еще более убедительное подтверждение большей основности ZrO_2 по сравнению с HfO_2 можно обнаружить при рассмотрении фосфатных систем [22]. Так, в системе $\text{ZrO}_2\text{—P}_2\text{O}_5$ в интервале 900–1500 °С установлено образование пяти соединений: $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$, $\text{Zr}(\text{PO}_3)_4$, ZrP_2O_7 , $(\text{ZrO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ и $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$, а в низкотемпературной области — также гидратированной формы $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$. Образование в системе $\text{ZrO}_2\text{—P}_2\text{O}_5$ ортофосфата циркония $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$ свидетельствует в пользу относительно высокой основности ZrO_2 , поскольку в системе $\text{HfO}_2\text{—P}_2\text{O}_5$ образования аналогичного соединения не установлено. При этом число соединений, обнаруженных в системе $\text{HfO}_2\text{—P}_2\text{O}_5$, заметно меньше: это HfP_2O_7 , $\text{Hf}(\text{PO}_3)_4$, $\text{Hf}(\text{HPO}_4)_2$, а также для низкотемпературной области — $\text{Hf}(\text{HPO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$. Все эти факты говорят также о менее выраженных основных свойствах HfO_2 по сравнению с ZrO_2 .

Сопоставление кислотности соединений. $\text{MO—M}'\text{O}_2$ (М – Mg, Ca). Поскольку $V_{\text{MO}} > V_{\text{M}'\text{O}_2}$, в такого рода системах МО будет играть роль основания, а $\text{M}'\text{O}_2$ — кислоты. В системах $\text{MgO—M}'\text{O}_2$, по данным [21], образуются неустойчивые соединения (что объясняется незначительным различием в основностях оксидов) состава $\text{Mg}_2\text{M}'_5\text{O}_{12}$. В цирконатной системе область устойчивости этого соединения лежит в пределах 1850–2100 °С ($\Delta T = 250$ °С), в то время как в гаф-

натной системе — в пределах 1400–2100 °С ($\Delta T = 700$ °С). Таким образом, судя по значительно более широкой температурной области устойчивости тернарного соединения, HfO_2 проявляет заметно более кислотные свойства, чем ZrO_2 .

В системах $\text{CaO—M}'\text{O}_2$ образуются по два соединения, одно из которых, состава $\text{CaM}'\text{O}_3$, является вполне устойчивым (конгруэнтно плавящимся), а второе, состава $\text{CaM}'_4\text{O}_9$, претерпевает разложение в твердой фазе; при этом температура разложения CaHf_4O_9 (1450 °С) заметно выше по сравнению с таковой для CaZr_4O_9 (1310 °С). Этот факт служит подтверждением большей выраженности кислотных свойств HfO_2 по сравнению с ZrO_2 .

$\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—M}'\text{O}_2$ (Ln – Y, La–Lu). В системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—M}'\text{O}_2$ образуется по одному соединению состава $\text{Ln}_2\text{M}'_2\text{O}_7$ пироклорной (кубическая сингония) структуры [23, 24]. По мере уменьшения разности основностей Ln_2O_3 и $\text{M}'\text{O}_2$ способность к образованию соединений данного типа в лантанидном ряду постепенно убывает. Так, если $\text{La}_2\text{M}'_2\text{O}_7$ и $\text{Nd}_2\text{M}'_2\text{O}_7$ являются конгруэнтно плавящимися соединениями, то последующие соединения — инконгруэнтно плавящиеся либо разлагающиеся в твердом состоянии. В системе $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$ соединения такого типа существуют лишь до гадолия, в то время как в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2$ — вплоть до диспрозия. Рассчитанные значения энтальпий образования (табл. 2) указывают на заметно более высокую термическую стабильность дигафнатов лантанидов по сравнению с дицирконатами: абсолютные значения $\Delta H_{298,f}^{\circ}$ образования тернарных соединений из бинарных примерно в 1.5 раза больше в случае $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ по сравнению с $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Методами ИК-спектроскопии и высокотем-

Т а б л и ц а 2
Энтальпии образования сложных оксидов РЗЭ ($-\Delta H_{298,f}^{\circ}$, кДж/моль)

Ln	$\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	$\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$	Ln	$\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	$\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$
Y	19	—	Eu	12	—
La	88	—	Gd	52	78
Pr	95	141	Dy	—	74
Nd	83	120	Yb	—	65
Sm	72	111			

пературной кондуктометрии [24] установлено, что дигафнаты РЗЭ более стабильны, чем соответствующие дицирконаты, что указывает на меньшую кислотность ZrO_2 по сравнению с HfO_2 .

Кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов циркония и гафния. Значение энтальпии образования для гидроксида циркония из компонентов (ZrO_2 и H_2O) составляет +12 кДж/моль, то есть реакция эндотермична [25]. Близкие по величине данные приведены в статье [26]. Лишь в одной работе [27] представлены термодинамические данные для $Hf(OH)_4$. Рассчитанные из них значения энтальпии реакции гидратации HfO_2 с образованием $Hf(OH)_4$ ($\Delta H_{298,f}^{\circ} = +16$ кДж/моль) указывает на ее эндотермичность и является свидетельством большей основности первого из гидроксидов. При этом последнее из соединений проявляет заметно большую (в 4 раза) растворимость в растворе $NaOH$ по сравнению с $Zr(OH)_4$.

В сочетании со сравнительными данными о кислотно-основных свойствах исходных оксидов ZrO_2 и HfO_2 вывод о меньшей основности и большей кислотности $Hf(OH)_4$ по сравнению с $Zr(OH)_4$ можно считать достаточно убедительным.

В заключение можно отметить, что в этой статье акцентировано внимание только на большую кислотность неорганических соединений гафния по сравнению с цирконием, что не согласуется с положением этих элементов в Периодической системе. Но подобные отклонения от общепризнанных закономерностей характерны также для галлия (его кислота более сильная, чем алюминиевая), германия (германиевая кислота более сильная, чем кремниевая). Причины этих (и подобных) “аномалий” требуют теоретического объяснения. В настоящий момент понятно, что представления о *d*- и *f*-сжатии для таких целей недостаточны.

ВЫВОДЫ. Сопоставлены литературные данные о кислотности (основности) ионов элементов и их соединений в водных растворах и твердофазных реакциях. На основании авторских представлений об основности неорганических соединений сделано заключение о большей основности соединений циркония, чем гафния, что не согласуется с положением этих элементов в Периодической системе. Показано, что диоксид циркония проявляет более основные (менее кислотные) свойства по сравнению с диоксидом гафния, что подтверждается значениями параметра

основности и характером их взаимодействия с другими оксидами металлов и неметаллов. Гидратация диоксидов циркония и гафния с превращением в гидроксиды приводит к нивелированию их кислотно-основных свойств.

РЕЗЮМЕ. Обговорено кислотно-основні властивості неорганічних сполук цирконію і гафнію та їх відповідність положенню в Періодичній системі елементів. На основі запропонованого параметра основності зроблено висновок про більшу основність оксиду й фториду цирконію в порівнянні з аналогічними сполуками гафнію, що є наслідком лантанідного стиску в ряді *4f*-елементів. Цей висновок підтверджено аналізом відносної міцності складних оксидів цирконію й гафнію, у яких ZrO_2 і HfO_2 відіграють роль як основних (системи $Zr(Hf)O_2-MO_2$ ($M - Ge, Ti$)— P_2O_5), так і кислотних (системи $Mg(Ca)O-Ln_2O_3-Zr(Hf)O_2$) оксидів. Відзначено, що відмінності кислотних (основних) властивостей гідроксидів зазначених металів виражені помітно слабкіше, ніж у відповідних оксидів.

SUMMARY. Acid-basic properties of inorganic compounds of zirconium and hafnium and their conformity to position in Periodic system of elements are discussed. On the basis of the offered parameter of basicity the conclusion about greater basicities of zirconium oxide and fluoride in comparison with similar compounds of hafnium is made that is a consequence of lanthanide compression among *4f*-elements. This conclusion is confirmed by the analysis of relative durability of complex oxides of zirconium and hafnium in which ZrO_2 and HfO_2 play a role as basic (systems $Zr(Hf)O_2-MO_2$ ($M - Ge, Ti$)— P_2O_5), and acid (systems $Mg(Ca)O-Ln_2O_3-Zr(Hf)O_2$) oxides. It is noticed that distinctions of acid (basic) properties of hydroxides of the specified metals are expressed much more weakly, than at corresponding oxides.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Химия и периодическая таблица* / Под ред. К.Сайто. Пер. с японского. -М.: -Мир, 1982.
2. *Ахметов Н.С.* Общая и неорганическая химия. -М.: Высш. шк., 1988.
3. *Хьюи Дж.* Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. Пер. с англ. -М.: Химия, 1987.
4. *Неорганическая химия в трех томах* / Под ред. академика Ю.Д.Третьякова. Физико-химические основы неорганической химии. -М.: Академия, 2004. -Т. 1.
5. *Гринвуд Н., Эрншо А.* Химия элементов. В двух т. Пер. с англ. -М.: Бином. Лаборатория знаний, 2008. -Т. 1, 2.

6. *Baes C.F., Mesmer R.E.* The hydrolysis of cations. -Malibar, FL: Robert E.Krieger Publ., 1986. -Reprint with corrections of the 1976 ed. by Wiley.
7. *Давыдов Ю.П.* Состояние радионуклидов в растворах. -Минск: Наука и техника, 1978.
8. *Бурков К.А., Бусько Е.А., Лилич Л.С.* // Химия и термодинамика растворов.-Л.: Изд-во Ленинград. ун-та, 1977. -Вып. 4. -С. 15—43.
9. *Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М.* Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. -М.: Атомиздат, 1979.
10. *Лилич Л.С.* // Химия и термодинамика растворов. -Л.: Изд-во Ленинград. ун-та, 1964. -С. 5—33.
11. *Лилич Л.С., Мищенко К.П.* Сто лет периодического закона химических элементов. -М.: Наука, 1969. -С. 302—313.
12. *Лилич Л.С., Хрипун М.К.* Растворы как химические системы. Донорно-акцепторные реакции в растворах. Учебное пособие. -СПб.: Изд-во СПб-го ун-та, 2010.
13. *Антонович В.П., Назаренко В.А.* Термодинамика и структура гидроксокомплексов в растворах. Материалы III Всесоюз. совещания. -Л.: Изд-во Ленинград.ун-та, 1983. -С. 3—10.
14. *Антонович В.П., Манджгаладзе О.В., Винарова Л.И. и др.* Современные методы определения циркония и гафния, ниобия и тантала. -Одесса: ТЭС, 2001.
15. *Pershina V., Trubert D., Le Naone C., Kratz J.V.* // *Radiochim.Acta.* -2002. -**90**, № 12. -P. 869—877.
16. *Чекмарев А.М.* // Координац. химия. -1981. -**7**, № 6. -С. 819—852.
17. *Зинченко В.Ф., Соболев В.П., Кочерба Г.И., Тимухин Е.В.* // *Фізика і хімія тв. тіла.* -2007.-**8**, № 3. -С. 441—450.
18. *Зинченко В.Ф., Тимухин Е.В., Соболев В.П. и др.* // *Оптический журн.* -2012. -**79**, № 7. -С. 75—83.
19. *Зинченко В.Ф., Тимухин Е.В., Павлинчук С.А. и др.* // *Электрохимия.* -2012. -**48**, № 10. -С. 1100—1104.
20. *Тананаев И.В., Шпирт М.Я.* Химия германия. -М.: Химия, 1967.
21. *Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов.* Справочник. -Вып. 5. Двойные системы. Ч. 1. / Под ред. Ф.Я.Галахова. -Л.: Наука, 1985.
22. *Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов.* Справочник. -Вып. 5. Двойные системы. Ч. 2 / Под ред. Ф.Я.Галахова. -Л.: Наука, 1986.
23. *Портной К.И., Тимофеева Н.И.* Кислородные соединения редкоземельных элементов. Справочник. -М.: Металлургия, 1986.
24. *Тетерин Г.А., Воробьев Ю.В., Зинченко В.Ф. и др.* // *Укр. хим. журн.* -1988. -**54**, № 6. -С. 574—577.
25. *Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П.* Свойства неорганических соединений. Справочник. -Л.: Химия, 1983.
26. *Васильев В.П., Лыткин А.И., Чернявская Н.В.* // *Журн. неорган. химии.* -1998. -**43**, № 3. -С. 458—461.
27. *Vasil'ev V.H., Lytkin A.I., Chernyavskaya N.V.* // *J. Therm. Anal.* -1999. -**55**. -P. 1003—1009.