ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 9, с. 1343–1348

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.72.05;544.034.54

Памяти профессора Бориса Васильевича Романовского

РЕГУЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ФТОРИРОВАНИЯ С ПОМОЩЬЮ ПОВЕРХНОСТНОЙ МИГРАЦИИ АТОМАРНОГО ФТОРА

© 2023 г. Н. С. Чилингаров[a], А. В. Кнотько[b], А. Я. Борщевский[a,*], Л. Н. Сидоров[a]

[a]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

[b]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва, Россия*

*****e-mail: andrey.borschevsky@gmail.com*

Поступила в редакцию 22.03.2023 г.
После доработки 24.03.2023 г.
Принята к публикации 30.03.2023 г.

Фторирование атомарным фтором представляется перспективным способом функционализации материалов, поскольку такие процессы протекают в широком диапазоне температур с активационным барьером, близким к нулю. В статье продемонстрирована возможность управления фторированием платины атомарным фтором с помощью поверхностной миграции (диффузии) адсорбированных атомов фтора ($F_{адс}$). Изменение концентрации фтора в зоне реакции достигается изменением направления и величины диффузионного потока $F_{адс}$ за счет образования альтернативных зон реакции. Возникновение диффузионных потоков определяется площадью контакта поверхностей с основной и альтернативной реакционными зонами, обеспечивающими проводимость для $F_{адс}$. Разработанный подход позволил экспериментально установить достижение равновесия в реакции PtF_4(г.) + 2F(г.) = PtF_6(г.) и измерить константу равновесия.

Ключевые слова: атомарный фтор, поверхностная диффузия, электронная микроскопия, кнудсеновская масс-спектрометрия

DOI: 10.31857/S0044453723090030, **EDN:** XJHSVR

ВВЕДЕНИЕ

Атомарный фтор является одним из сильнейших окислителей и реакции с его участием, как правило, протекают без активационного барьера, следовательно, при очень низких температурах. Эти свойства служат основой для синтеза нестабильных фторидов переходных металлов и инертных газов [1–3]. Фторирование является одним из наиболее распространенных методов функционализации материалов, например графена [4]. Однако фторирование атомарным фтором до сих пор не получило широкого распространения, в частности, из-за отсутствия эффективных методов управления реакцией. Для поиска таких методов важны две особенности реакций с участием атомов фтора: 1) не требуются высокие концентрации и температуры; 2) участие атомов F в миграционных процессах.

Миграция атомарного фтора при низких температурах детально исследована в работах [5, 6]. Установлено, что энергия, полученная атомами F при фотолизе молекул F_2, внедренных в аргоновую матрицу ($T \approx 12$ K), достаточна для миграции на расстояния ~100 Å. Интересно, что "остывшие" атомы F возобновляют перемещения в матрице с характерными временами диффузии ~10^3–10^4 с после повышения ее температуры до 22–26 K. Позднее миграция атомов F успешно использовалась для изучения реакций фторирования в матрицах [7, 8]. Результаты изучения реакций фторирования методом высокотемпературной масс-спектрометрии (ВТМС) показали значимость миграции атомов F, адсорбированных на поверхности металла из газовой фазы при температурах 600–700 K и сравнительно низких давлениях P(F) ~ 10^{-4}–10^{-6} атм [9, 10]. Важно, что миграция фтора происходит по поверхности переходного металла, покрытой фторидом с низкой степенью окисления металла.

Управление любой реакцией предполагает регулирование процессов, которые влияют на параметры, ответственные за выход конечного продукта. Для гетерогенной реакции с участием атомарного фтора таким параметром помимо температуры и давления P(F) является действующая концентрация атомов фтора в зонах реакции.

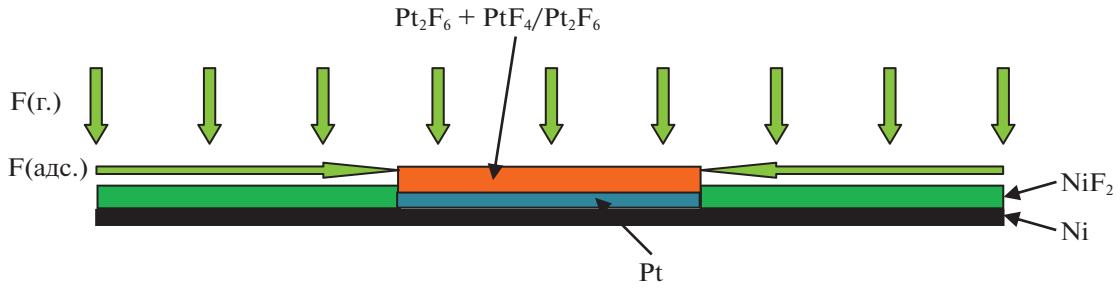

Рис. 1. Схема режима притока.

Очевидно, что регулирование процесса переноса, который отвечает за доставку реагента в зону реакции, позволит управлять всей реакцией. При давлениях $P(F) \sim 10^{-5}$–10^{-6} атм основные стадии реакции – собственно фторирование, рекомбинация, диффузия – происходят на поверхности. В случае, когда имеется лишь один объект фторирования, в зоне реакции устанавливается одинаковая стационарная концентрация атомов $F_{адс}$. С введением в систему вещества с резко отличающейся скоростью реакции возникает градиент концентрации. При отсутствии ограничений для миграции возникает соответствующий диффузионный поток атомов $F_{адс}$ того или иного направления.

В настоящей работе на примере системы Pt – F (система сравнения) и Pt – Ni – F продемонстрирована возможность управления реакцией фторирования платины {Pt + F} при $P(F) \sim 10^{-6}$ атм, $T = 623$ K.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Режимы фторирования. Объектами фторирования служили пластины Pt или комбинированные пластины Pt/Ni различной конструкции. Источником газообразного атомарного фтора был термолиз твердого TbF_4 [11]. Продуктами реакции {Pt + F} являются летучие фториды PtF_4, PtF_6 [12] и твердый смешанный фторид $Pt^{II}Pt^{IV}F_6$ (Pt_2F_6), образующий с PtF_4 твердый раствор PtF_4–Pt_2F_6 [13]. Фторирование чистой платины проводили в трех опытах (Дополнительные материалы, раздел Д 1). Никель является более сильным восстановителем. Однако на его поверхности образуется пленка дифторида (Ni/NiF_2), предохраняющая металл от дальнейшего окисления. Для изменения эффективной концентрации $F_{адс}$ в зоне реакции {Pt + F} проводят фторирование платины на комбинированных пластинах Pt/Ni.

В зазоре толщиной ~10^{-4} м, образованном наложением металлов друг на друга, формируется диффузионный поток $F_{адс}$, направленный либо в зону реакции платины с фтором (режим *притока*), либо из нее (режим *оттока*). Таким образом, название режима определяется местонахождением платины.

Схема режима притока представлена на рис. 1. В начале фторирования после пассивации никеля (Ni/NiF_2) реакция {Ni + F} сильно замедляется. Напротив, на поверхности платины реакция {Pt + + F} остается активной, и эффективная концентрация $F_{адс}$ оказывается меньше концентрации на поверхности никелевой пластины. Возникающий градиент вызывает диффузионный поток атомарного фтора, направленный в область реакции {Pt + F}. Таким образом, поверхность Ni/NiF_2 служит местом сбора атомов F из газовой фазы с последующим их переносом в активную зону {Pt + F}.

В режиме оттока пластина Pt/Ni имеет свободную поверхность платины с основной активной зоной {Pt + F} и закрытые поверхности (область соприкосновения Pt и Ni) с альтернативными активными зонами {Pt + F} и {Ni + F} (рис. 2). Свободная поверхность доступна для атомов F, поступающих из газовой фазы, доступ к закрытым поверхностям резко ограничен. Поверхность Ni в начале фторирования не покрывается пленкой NiF_2 и зона {Ni + F} остается активной. Многочисленные контакты Pt ↔ Ni между прижатыми пластинами (возникающие благодаря неровностям поверхности) обеспечивают проводимость $F_{адс}$. Возникает поверхностный диффузионный поток, направленный от основной активной зоны {Pt + F} к активной зоне {Ni + F}. Величина потока контролируется общей площадью контактов S_c, которая зависит от способа соединения пластин. Проведено три эксперимента в режиме оттока с различной площадью S_c: отток-1, отток-2, отток-3 (Дополнительные материалы, раздел Д 1).

Общая методика фторирования. Платиновые или комбинированные пластины Pt/Ni помещали в предварительно фторированную никелевую ячейку Кнудсена, чтобы исключить контакт с TbF_4(тв.). Пластины и источник фтора загружали в кювету в сухой камере в атмосфере аргона под контролем содержания следов воды и кислорода

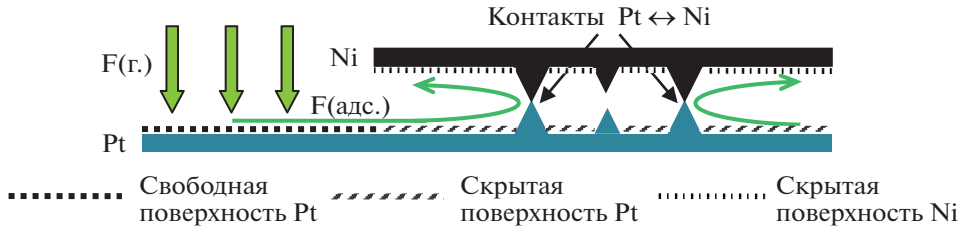

Рис. 2. Общая схема режима оттока.

(сухая камера Braun Lab). Эффузионное отверстие ячейки закрывали кусочком скотча. Ячейку извлекали из сухой камеры и помещали в испаритель ионного источника масс-спектрометра. Перед этим выходное отверстие освобождали от клейкой ленты. Нагреву ячейки предшествовала длительная откачка, во время которой контролировали интенсивность ионного тока H_2O^+. После снижения ионного тока $I(H_2O^+)$ до уровня фона осуществлялось ступенчатое повышение температуры ячейки до 623 K.

Выбор температуры $T = 623$ K обусловлен следующим. В контрольном опыте (в ячейку помещали только TbF_4(тв.)) термолиз протекал с постоянной скоростью в течение ~20 ч, о чем свидетельствовали постоянные давления $P(F)$ и $P(F_2)$. Были достигнуты умеренные давления фтора, при которых работа катода и ионного источника в целом не нарушалась. Давление $P(F)$ было достаточным для образования газообразных и твердых продуктов фторирования платины. Продолжительность фторирования составляла 20 ч. По окончании фторирования область источника ионов заполняли аргоном высокой чистоты, ячейку извлекали из источника ионов, а эффузионное отверстие закрывали клейкой лентой. Ячейку переносили в сухую камеру, где фторированные образцы удаляли из ячейки и хранили в атмосфере аргона до дальнейшего анализа поверхности.

Способы контроля. Состав газовой фазы контролировался *in situ* с помощью высокотемпературной масс-спектрометрии (ВТМС) – сочетание эффузионного метода Кнудсена с масс-спектрометрическим анализом испаряющихся частиц. Положительные ионы образовывались ионизацией электронами ($E_{ион} = 70$ эВ) компонентов газовой фазы и анализировались в магнитном анализаторе МИ-1201 (90°, $r = 200$ мм, разрешение 500).

При ионизации компонентов молекулярного пучка электронным ударом измерялись интенсивности ионов F^+, HF^+, F_2^+, PtF_n^+ ($n = 0$–6). Вклады в ионный ток от ионизации атомов F и молекул F_2, PtF_4, PtF_6 определялись с помощью известных масс-спектров HF, F_2 и PtF_6 [14]. В расчетах использовался индивидуальный масс-спектр PtF_4, уточненный в настоящей работе: Pt^+(55), PtF^+(17), PtF_2^+(51), PtF_3^+(100), PtF_4^+(68). Парциальные давления $P(F)$, $P(F_2)$, $P(PtF_4)$ и $P(PtF_6)$ рассчитывались по стандартной процедуре ВТМС [15]. Константа чувствительности прибора определялась в отдельных экспериментах по испарению дифторида никеля с известным давлением насыщенного пара.

Морфологию и состав поверхностных слоев исследовали методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (SEM/EDX) на приборе SUPRA 50 VP (LEO, Германия), оснащенном детектором вторичных электронов. Элементный состав определяли с помощью энергодисперсионного рентгеновского детектора INCA X-MAX (Oxford Instruments, Великобритания), совмещенного с микроскопом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты подтверждают два основных положения настоящей работы. Во-первых, диффузионные потоки $F_{адс}$ разной направленности существенно изменяют выход продуктов в основной зоне фторирования.

В газовой фазе всех систем обнаружены атомы F и молекулы PtF_4, PtF_6. Давления компонентов существенно не изменяются в ходе фторирования и достаточно близки в исследованных системах, кроме случая режима оттока-1, в котором давление $P(PtF_6)$ понижено более чем в 10 раз при небольшом понижении $P(F)$ и $P(PtF_4)$ (табл. 1).

С использованием измеренных давлений рассчитана константа равновесия реакции

$$PtF_4(г.) + 2F(г.) = PtF_6(г.). \qquad (1)$$

Близкие значения константы для всех систем (табл. 2), включая режим отток-1, позволяют на основании закона действующих масс сделать заключение о достижении равновесия в реакции (1). По данным, полученным в системах Pt–F и Pt–Ni–F (режимы притока и отток-2), рекомендована величина константы равновесия $K_P(1) = (3.3 \pm 0.3) \times 10^{10}$ атм$^{-2}$ при 623 K.

Таблица 1. Парциальные давления (атм) составляющих газовой фазы после 10 ч фторирования при 623 K

Система/Режим	$P(F)$	$P(F_2)$	$P(PtF_4)$	$P(PtF_6)$
Pt–F (1)	4.2×10^{-6}	1.4×10^{-6}	3.7×10^{-6}	1.2×10^{-6}
Pt–F (2)	2.6×10^{-6}	6.2×10^{-7}	3.9×10^{-6}	1.1×10^{-6}
Pt–F (3)	3.6×10^{-6}	8.3×10^{-7}	3.8×10^{-6}	1.5×10^{-6}
Приток	4.2×10^{-6}	3.8×10^{-6}	3.6×10^{-6}	1.9×10^{-6}
Отток-1	9.5×10^{-7}	2.4×10^{-6}	1.3×10^{-6}	6.7×10^{-8}
Отток-2	2.8×10^{-6}	1.3×10^{-6}	4.8×10^{-6}	1.5×10^{-6}
Отток-3	2.1×10^{-6}	1.3×10^{-6}	3.3×10^{-6}	1.1×10^{-6}

Таблица 2. Константы равновесия реакции (1) при 623 K

Система/Режим	n	$K_{P,F} \times 10^{-10}$	σ
Pt–F (1)	16	2.3	6
Pt–F (2)	12	4.1	7
Pt–F (3)	12	3.2	13
Приток	12	3.1	10
Отток-1	7	4.4	22
Отток-2	17	3.8	8
Отток-3	10	8.9	29

Обозначения: n – число измерений, σ – погрешность – отношение (%) доверительного интервала (уровень значимости 95%) к значению $K_{P,F}$.

Сравнительный анализ поверхности платины, доступной для F(г), обнаруживает существенные различия в толщине слоя твердого продукта и его морфологии. В системе Pt – F образуется однородный слой толщиной $d_1 \sim 0.4$ мкм (рис. Д 5). Близкий по морфологии слой формируется в режиме притока. Видна пористая структура внутренней части слоя толщиной $d_2 \sim 2.6$ мкм (рис. Д 6). Увеличение толщины ($d_2/d_1 = 6.5$) при близких давлениях $P(F)$, $P(PtF_4)$ и $P(PtF_6)$ свидетельствует о том, что приток атомов F_{ads} увеличивает выход смешанного фторида Pt_2F_6(s), но не высшего фторида PtF_6. Слой на свободной поверхности, формируемый в режиме отток-1, представляет собой скопление сильно деформированных пластинок с загнутыми краями, что не позволяет точно определить толщину при торцевом расположении Pt/Ni пластины (рис. 3а). Указанный выше слой склонен к обсыпанию из-за плохой адгезии. Поверхность под ним состоит из участков с ямками травления платины фтором (рис. 3б). По этим причинам удалось лишь оценить толщину слоя ($d < 0.1$ мкм). Для образца в режиме отток-2 толщина слоя составила $d_3 \sim 0.16$ мкм (рис. Д 7).

Приращение твердого продукта при постоянном давлении $P(PtF_6)$ в режиме притока позволяет различать два состояния адсорбированного фтора – $F_{адс}$ и $F'_{адс}$ с разной окислительной способностью, а также предположить протекание ряда реакций фторирования платины. Атомы фтора $F_{адс}$ мигрируют в пористом слое твердого продукта, взаимодействуют с Pt(тв.) с образованием смешанного фторида Pt_2F_6(тв.) и твердого раствора PtF_4–Pt_2F_6. Появление тетрафторида PtF_4 в парах обусловлено реакцией

$$PtF_4\text{–}Pt_2F_6(\text{тв.}) = PtF_4(\text{тв.}) + Pt_2F_6(\text{тв.}). \quad (2)$$

Атомы $F'_{адс}$ отличаются более высокой окислительной способностью и участвуют в образовании PtF_6 на поверхности слоя твердого продукта:

$$PtF_4\text{–}Pt_2F_6(\text{тв.}) + 2F'(\text{адс.}) = Pt_2F_6(\text{тв.}) + PtF_6. \quad (3)$$

Различие окислительных способностей $F_{адс}$ и $F'_{адс}$ можно объяснить различием теплот десорбции атомарного фтора.

Реакцию (1) можно представить как комбинацию реакций (2), (3) и реакции

$$F'(\text{адс.}) = F(\text{г.}). \quad (4)$$

Отсюда следует, что равновесие в реакции (1) означает достижение равновесия также и в реакции (4). Диффузионный поток атомов $F_{адс}$ в режиме притока полностью расходуется на образование Pt_2F_6(тв.) и PtF_4–Pt_2F_6(тв.). В реакции

$$F(\text{адс.}) = F'(\text{адс.}) \quad (5)$$

атомы $F'_{адс}$ не образуются. Напротив, необратимый поток $F_{адс}$ в зону {Ni + F} в режиме отток-1 вызывает обратную реакцию, ведущую к уменьшению концентрации $F'_{адс}$. Поскольку равновесие (1) не нарушается, потеря $F'_{адс}$ приводит лишь к смещению равновесий (3) и (4).

Во-вторых, величина диффузионного потока определяется проводимостью атомов $F_{адс}$, которая контролируется общей площадью контактов поверхностей с основной и альтернативными зонами.

Зависимость диффузионных потоков $F_{адс}$ от общей площади контактов четко проявляется в изменении морфологии, толщины и состава слоя твердого продукта на закрытых поверхностях Pt и Ni пластин (режимы оттока). Анализ данных SEM/EDX и способ оценки изменения толщины слоя представлены в дополнительных материалах (раздел Д 3).

В слое твердого продукта на закрытой поверхности платины образца, полученного в режиме отток-1, следы никеля обнаружены во всех 19 проанализированных областях; в образце, полученном в режиме отток-2 – в 4 областях из 35 про-

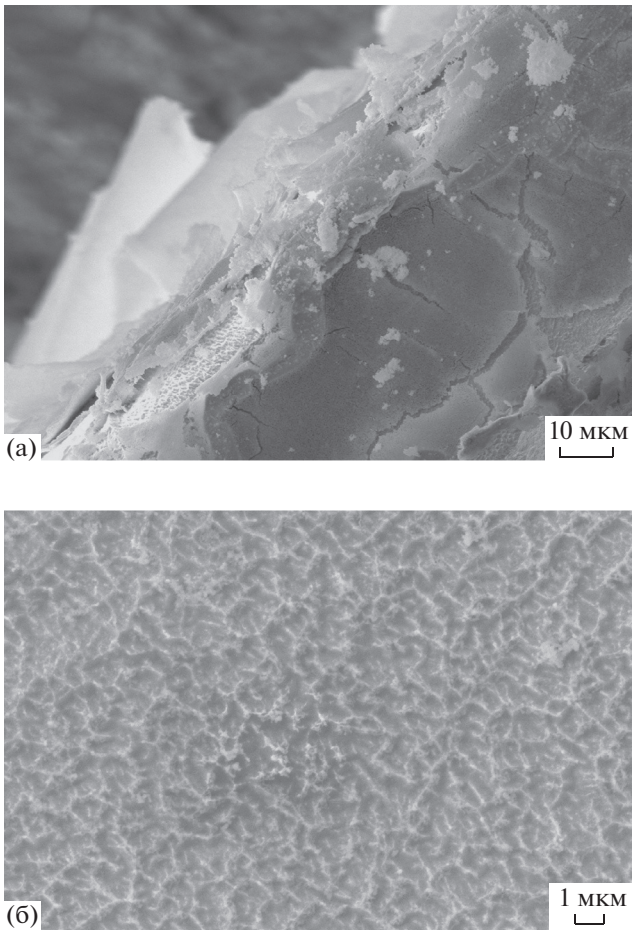

Рис. 3. SEM-изображение (а) слоя на свободной поверхности Pt (режим отток-1). Ямки травления (б) на свободной поверхности Pt (режим отток-1).

анализированных. В образце, полученном в режиме отток-3, следы Ni не обнаружены. Поскольку давление насыщенного пара дифторида никеля при 623 K очень низкое ($P^\circ = 3.2 \times 10^{-17}$ атм [16]), а присутствие никеля зависит от способа соединения Pt и Ni пластин, источником Ni может быть только общая зона фторирования в областях контактов слоев. Значит, наибольшая площадь контактов S_l достигается в режиме отток-1. Можно предположить, что в ходе образования продуктов происходит их соприкосновение в области контактов Pt ↔ Ni, и общая площадь контактов возрастает от S_c до S_l. Образуется единая реакционная зона {Pt + F + Ni}, которая определяет проводимость F_{ads} (рис. 4).

Толщина слоя продукта на Pt и Ni в этой зоне максимальна (раздел Д 6.1), что указывает на высокую скорость фторирования и отсутствие конкуренции реакций {Pt + F} и {Ni + F}. Фторирование никеля не блокируется после образования слоя дифторида. Для сравнения, отношение концентраций F/Ni для слоя, сформированного в условиях газофазного фторирования (в отсутствие дополнительного притока атомов $F_{адс}$), равно 0.9, что в 2–3 раза меньше значений для слоя на закрытой поверхности никеля, полученного в режиме отток-1. Скорость фторирования платины в единой зоне не снижается из-за присутствия никеля: отток атомов $F_{адс}$ к никелю мал или отсутствует. Возникает градиент концентраций $F_{адс}$ в зонах {Pt + F}, {Pt + F + Ni} и соответствующий диффузионный поток. Перекачка атомов $F_{адс}$ на Ni поверхность происходит из зон {Pt + F} не только на свободной, но также из начальных участков на закрытой поверхности, о чем свидетельствует несовершенство слоя продукта (малая толщина, плохая адгезия) и незавершенность его формирования (рис. Д 8). Повсеместное присутствие следов никеля и платины в слоях продуктов на Pt и Ni может быть следствием взаимной диффузии катионов Ni^{+2} и Pt^{+2} в единой зоне {Pt + F + + Ni} и в соответствующих слоях продуктов.

При минимальной общей площади контактов S_c (режим отток-3) слои продуктов на закрытых поверхностях Pt и Ni пластин образуются независимо. Фронт реакции фторирования постепенно смещается от краевых участков к центру. На Pt пластине (свободная + закрытая поверхности) образуется однородный по морфологии и толщи-

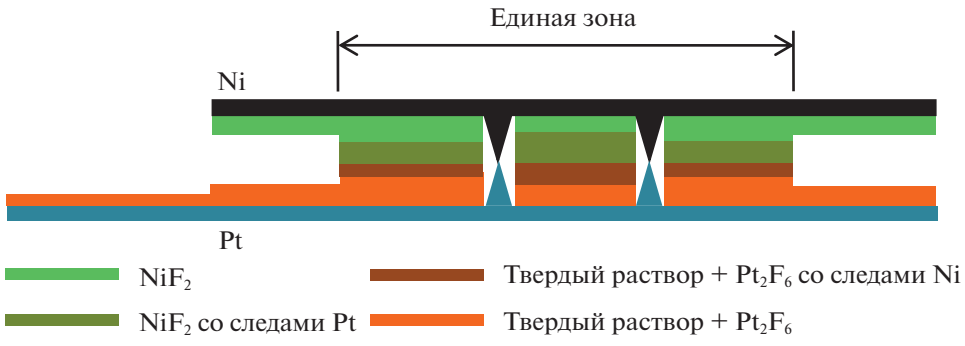

Рис. 4. Единая реакционная зона {Pt + F + Ni} в режиме отток-1.

не слой продукта, что свидетельствует о выравнивании действующих концентраций в реакционных центрах за счет свободной миграции атомов $F_{адс}$ по всей платиновой поверхности. Также однородный слой дифторида никеля образуется на закрытой Ni поверхности. В составе слоя NiF_2 обнаружены следы Pt, появление которых, скорее всего, связано с выделением PtF_4 из твердого раствора PtF_4–Pt_2F_6(тв.) (ДИ, раздел Д 5). Поскольку ширина зазора между пластинами (~10^{-4} м) меньше длины свободного пробега ($\lambda \sim 8 \times 10^{-2}$ м), молекулы PtF_4 неизбежно попадают на поверхность слоя NiF_2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При давлениях атомарного фтора $P(F) \sim 10^{-6}$ атм показана возможность контроля фторирования через изменение направления и величины диффузионных потоков адсорбированного атомарного фтора. Направление поверхностной диффузии регулируется переменой знака градиента концентрации $F_{адс}$ между основной и альтернативными зонами реакции. Величиной диффузионного потока можно управлять путем варьирования общей площади контактов S_c, связывающих основную активную зону с альтернативными зонами фторирования, что влияет на проводимость атомов $F_{адс}$. Эти возможности продемонстрированы на примере реакции {Pt + F}. Полученные данные позволяют говорить о существовании адсорбированных атомов фтора с различной окислительной способностью. Гетерогенные реакции с атомарным фтором при возможности регулирования направления и интенсивности поверхностной миграции фтора могут служить альтернативным способом фторирования не только металлов с получением фторидов различного состава, но и органических соединений. Тонкая настройка режима реакции позволит получать желаемые продукты фторирования. Легко просматривается устройство не только лабораторных, но и промышленных реакторов с килограммовыми выходами продуктов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-03-00678). Авторы признательны за частичную поддержку Программы развития МГУ имени М.В. Ломоносова. Мы благодарны Зорану Мазею, Игорю Шляпникову за предоставление образца TbF_4 и Алексею Рыбальченко за загрузку образцов в инертной атмосфере.

ДОСТУПНАЯ ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ
(см. дополнительные материалы)

Схемы объектов фторирования; SEM-изображения слоев продуктов на свободной поверхности Pt; фторирование платины атомарным фтором и термодинамическое равновесие; анализ твердых пленок в режимах оттока.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Weinstock B., Malm J.G., Weaver E.E.* // J. Amer. Chem. Soc. 1961. P. 4310.
2. *Jones W.E., Scolnik E.G.* // Chem. Rev. 1976. P. 563.
3. *Безмельницин В.Н., Легасов В.А., Чайванов В.В.* // Докл. акад. наук СССР. 1977. Т. 235. С. 96.
4. *Feng W., Long P., Feng Y. et al.* // Adv. Sci. 2016. V. 3. P. 1500413.
5. *Alimi Ar.R., Gerber R.B., Apkarian V.A.* // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. P. 3551.
6. *Feld J., Kunttu H., Apkarian V.A.* // Ibid. 1990. V. 93. P. 1009.
7. *Misochko E.Ya., Akimov A.V., Wight C.A.* // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 274. P. 23.
8. *Misochko E.Ya., Akimov A.V., Wight C.A.* // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. P. 7972.
9. *Chilingarov N.S., Knot'ko A.V., Shlyapnikov I.M. et al.* // Ibid. 2015. V. 119. P. 8452.
10. *Chilingarov N.S., Borschevsky A.Ya., Romanovsky B.V. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. P. 26372.
11. *Chilingarov N.S., Rau J.V., Sidorov L.N. et al.* // J. Fluorine Chem. A. 2000. V. 104. P. 291.
12. *Чилингаров Н.С., Рау Д.В., Никитин А.В. и др.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. С. 1455.
13. *Tressaud A., Pintchovski F., Lozano L. et al.* // *Mat. Res. Bull.* 1976. V. 11. P. 689.
14. *Чилингаров Н.С., Скокан Е.В., Рау Д.В. и др.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. С. 1127.
15. *Drowart J., Chattilon C., Hastie J. et al.* // Pure Appl. Chem. 2005. V. 77. P. 683.
16. *Гурвич Л.В.* // Вестн. АН СССР. 1983. № 3. С. 54.