

УДК 544.463+669.017.165+546.93+546.681+54-386

**МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
В СИСТЕМЕ ГАЛЛИЙ–ИРИДИЙ**

© 2018 г. *Е.А. Павлов*^{1,*}, *И.В. Чупров*¹, *М.В. Никулин*¹,
*Э.В. Мальцев*¹, *А.А. Пшеничная*^{1,2,**}, *Т.Ф. Григорьева*^{3,**},
*Э.А. Пастухов*⁴, *А.П. Скуратов*⁵, *Н.З. Ляхов*³

¹ОАО Красноярский завод цветных металлов имени В.Н. Гулидова,
660027, Красноярск, Транспортный проезд, 1

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН –
обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, 660036, Красноярск

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128, Новосибирск

⁴Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлургии УрО РАН, 620016, Екатеринбург

⁵Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Сибирский Федеральный Университет”, 660041, Красноярск

*E-mail: E.Pavlov@krastsvetmet.ru

**E-mail: grig@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 20.12.2017,
в окончательном варианте 20.12.2017

Методами рентгеновской дифракции и растровой электронной микроскопии высокого разрешения с энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором (EDS-приставка) изучено взаимодействие в системе твердый инертный металл (Ir) – жидкий активный металл (Ga) в ходе механической активации в высокоэнергетической планетарной мельнице. Исследовано влияние режимов механической активации на формирование интерметаллических соединений Ga_xIr_y , композитов Ga_xIr_y/Ir и на их растворимость в различных кислотах. Галлий, будучи поверхностно-активным веществом по отношению к иридию, в ходе механической активации проникает по межзеренным границам поликристаллических частиц иридия, чем резко понижает их прочность. При сильной механической деформации в ходе активации происходит резкое увеличение площади контактной поверхности между твердым и жидким металлами, на которой происходит интенсивное образование интерметаллических соединений. В результате обработки продуктов механической активации смесью концентрированных соляной и азотной кислот, иридий (>30%) переходит в кислый раствор, образуя комплексные соединения типа H_xIrCl_y , которые могут давать с основаниями растворимые комплексные соли.

Ключевые слова: механохимический синтез, интерметаллиды, галлий, иридий, комплексные соединения иридия.

DOI: 10.7868/S0235010618030040

ВВЕДЕНИЕ

Иридий, вследствие своих уникальных физико-механических свойств, таких как чрезвычайно высокая плотность (22.65 г/см³), высокая температура плавления (2454 °С), даже в небольших количествах повышает прочность, твердость и температуру плавления других металлов. Добавка 10% иридия к относительно мягкой платине повышает ее твердость и предел прочности почти втрое. Если же количество иридия в сплаве увеличит до 30%, то твердость сплава возрастет ненамного, но зато предел прочности увеличится

еще вдвое – до 99 кг/мм². Небольшие добавки иридия к вольфраму и молибдену увеличивают прочность этих металлов при высоких температурах. Сплавы Ir с W и Th являются материалами термоэлектрических генераторов, с Hf – материалами для топливных баков в космических аппаратах, с Rh, Re, W – материалами для термопар, эксплуатируемых выше 2000 °С, с La и Ce – материалами термоэмиссионных катодов. Сплавленный с иридием титан служит в трубопроводах, способных работать в океанских глубинах. Слой иридия толщиной в несколько атомов покрывают зеркала телескопов, принимающих рентгеновское излучение [1].

Наноразмерный иридий применяется в космической промышленности в качестве электрохимических датчиков при селективном определении токсических газов, в качестве катализаторов в топливных элементах, в виде пленочных паст в микроэлектронике [2].

Высокая коррозионная стойкость иридия позволяет использовать его сплавы в агрессивных средах. Мизерная добавка иридия к титану (0.1%) резко повышает его и без того значительную стойкость к действию кислот, то же относится и к хрому [3, 4]. Термопары, состоящие из иридия и сплава иридия с родием (40% родия), надежно работают при высоких температурах в окислительной атмосфере. Таким образом, иридий широко используется в различных областях промышленности [5].

Перспективным методом получения ультрадисперсных высокочистых металлов может служить их растворение в кислотах с последующим образованием аммонийных солей и восстановлением. В случае химически инертного иридия существует проблема его растворения, поскольку этот металл не взаимодействует с минеральными кислотами. Реакционная способность иридия возрастает для сплавов иридия с металлами или интерметаллидов, растворяющихся в кислых растворах [6].

Интерметаллические соединения (ИМС) и сплавы растворяются быстрее, чем входящие в их состав инертные металлы, особенно при наличии большой межфазной или межзеренной поверхности [6, 7]. Переход инертного металла в растворимую форму становится возможным в случае, когда одна из компонент ИМС (сплава) хорошо растворяется. Этот эффект более ярко проявляется для ультрадисперсных ИМС, и одним из наиболее перспективных методов их получения является механохимический синтез.

Во взаимодействующих системах твердый – жидкий металлы проявляют адсорбционно-активные свойства жидкого металла по отношению к большинству твердых металлов. Проникновение жидкого металла по границам зерен поликристаллов резко снижает прочностные характеристики последних [8, 9]. Работа разрушения поликристаллического металла, находящегося в контакте с расплавом, снижается в сотни раз, что обеспечивает высокую скорость формирования “свежей” поверхности твердого металла, который, вследствие высокой смачиваемости поверхности жидким металлом, вновь образует контактную поверхность твердый-жидкий металл, на которой идет синтез ИМС [10]. Можно ожидать, что такой инертный металл, как иридий, будет химически взаимодействовать с активным жидким галлием, поскольку известны ИМС в системе Ir–Ga, формирующиеся при высоких температуре и давлении: Ga₃Ir₂, Ga₃Ir, Ga₅Ir₃, GaIr. Однако равновесная диаграмма состояний системы Ga–Ir до сих пор не построена [11]. Наличие нескольких интерметаллических соединений в системе Ir–Ga позволяет предположить, что энтальпия смешения отрицательная, и возможен механохимический синтез этих соединений. Поскольку Ga хорошо растворим в кислых растворах [12], существует возможность удалить его из интерметаллических соединений Ga_xIr_y, полученных механохимическим методом, увеличивая, таким образом, способность иридия к растворению в кислотах.

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что работы по изучению механохимического взаимодействия в системах МСП (Ir, Ru, Rh) с жидким галлием отсутствуют, поэтому такое исследование является актуальным.

Целью работы было изучение возможности механохимического синтеза интерметаллических соединений Ga_xIr_y и композитов Ga_xIr_y/Ir в системе Ga-Ir, а также кислотного отделения галлия из синтезированных ИМС для перевода иридия в растворимую форму.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали: галлий (марка ГЛ-0, ГОСТ 12797-77), порошок иридия (марка Brand IA-1, ГОСТ 12338-81) с размерами частиц ~ 1.5 мкм.

Механохимический синтез интерметаллических соединений в системе инертный твердый металл (иридий) – активный жидкий металл (галлий) осуществляли в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице.

Для определения степени растворения исходных галлия и иридия, механохимически синтезированных интерметаллических соединений Ga_xIr_y и композитов Ga_xIr_y/Ir проводили их обработку смесью концентрированных кислот (60 мл HCl + 20 мл HNO₃), в течение трех часов, при температуре 75 °С. Навески образцов, массой 1 г, взвешивали в стаканах емкостью 400 мл на аналитических весах Mettler Toledo RT 503, с точностью 0.001 г. Фильтрацию проводили в несколько стадий с использованием фильтров с размером пор 2–3 мкм (в 2 слоя) и стеклянных мерных цилиндров для замера объема фильтрата и промывных вод. Растворы и нерастворимые осадки соединений исследовали химико-аналитическим методом и методом рентгеноспектрального анализа, соответственно.

Рентгенофазовый анализ порошков проводили на дифрактометре XPERT-PRO с использованием излучения $CuK_{\alpha 1}$ (длина волны = 1.54051 Å), в диапазоне углов 2θ от 3.0131° до 90.91° , с минимальным шагом $2\theta = 0.001^\circ$.

Морфологические характеристики и элементный состав исходного порошка иридия, а также механохимически синтезированных интерметаллидов Ga_xIr_y и композитов Ga_xIr_y/Ir в системе Ga-Ir до и после обработки смесью концентрированных кислот были получены на растровом электронном микроскопе JEOL 6601 LV (ускоряющее напряжение 20 кВ, увеличение до $\times 10\,000$) с энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором (ЭДРМ). Погрешность элементного анализа на ЭДРМ составляла 0.2–0.3 масс. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгенографического исследования образцов, полученных при механической активации смеси порошка иридия с галлием, взятых в расчете на формирование интерметаллида GaIr, представлены на рис. 1. Из рисунка видно, что интерметаллическая фаза GaIr появляется в смеси уже при 2 мин активации, о чем свидетельствует появление на дифрактограмме ее слабых дифракционных отражений наряду с интенсивными рефлексами Ir (кривая 1).

Электронно-микроскопические исследования образцов после 2 мин активации показали, что средние размеры первичных частиц продукта механохимического взаимодействия (рис. 2б) и исходного порошка иридия (рис. 2а) близки (~ 1 – 2 мкм), но степень агломерации частиц исходного иридия существенно выше.

По данным энергодисперсионного рентгеновского микроанализатора содержание элементов в образцах составляет (вес. %): иридия 42–48, галлия 40–42, железа 1–2.

На начальном этапе основная часть галлия покрывает чрезвычайно тонким слоем частицы порошка иридия, при этом на контактной поверхности формируется интерметаллическое соединение Ga_3Ir , поскольку, согласно расчетам по методу Миедемы, энтальпия смещения составляет около -7 кДж/моль [13–15]. По данным [16, 17], для взаимодействия металлов на контактной поверхности в первую очередь образуется ИМС с наибольшим содержанием легкоплавкого металла. Соответственно, в системе Ga-Ir сначала

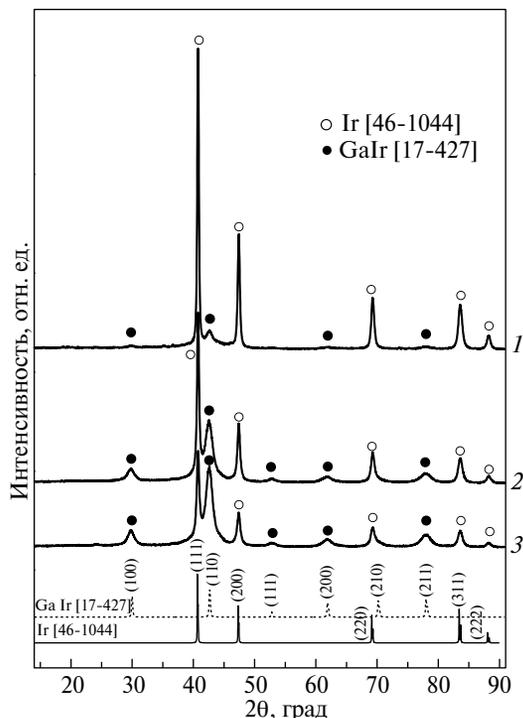


Рис. 1. Дифрактограммы продуктов механохимического взаимодействия иридия с галлием в зависимости от времени активации (мин): 2 (1), 22 (2), 32 (3).

должно образоваться соединение Ga_3Ir , и после того, как весь галлий будет израсходован на его формирование, начнется механохимическое взаимодействие Ga_3Ir с Ir с образованием интерметаллидов с меньшим содержанием галлия [18]. На основании рентгенографических исследований можно предположить, что при 2 мин активации только небольшая часть Ga_3Ir за счет механохимической реакции $\text{Ga}_3\text{Ir} + \text{Ir} \rightarrow \text{GaIr}$ переходит в GaIr , так как рефлексы GaIr на дифрактограмме имеют слабую интенсивность (рис. 1, кривая 1).

Увеличение времени активации до 22 мин ведет к росту интенсивности всех дифракционных отражений интерметаллида GaIr , интенсивности отражений Ir уменьшаются (рис. 1, кривая 2). Электронно-микроскопические исследования показали, что после 22 мин активации средний размер образующихся первичных частиц составляет ~ 0.65 мкм, размер агломератов $\sim 1-3$ мкм (рис. 2в).

Согласно результатам энергодисперсионного рентгеновского микроанализа, содержание Ir незначительно увеличивается до 45–48 вес.%, содержание галлия уменьшается до 32–36 вес.%. Также в системе увеличивается содержание железа (около 5–6 вес.%) вследствие намола в процессе активации с поверхности стальных барабанов и шаров.

С увеличением времени активации до 32 мин в смеси растет содержание GaIr : на дифрактограмме наблюдается дальнейший рост интенсивности его дифракционных отражений. Содержание Ir уменьшается, наиболее интенсивные дифракционные отражения Ir (111) и GaIr (110) практически сравниваются (рис. 1, кривая 3). По данным энергодисперсионного рентгеновского микроанализа содержание (вес.%) иридия

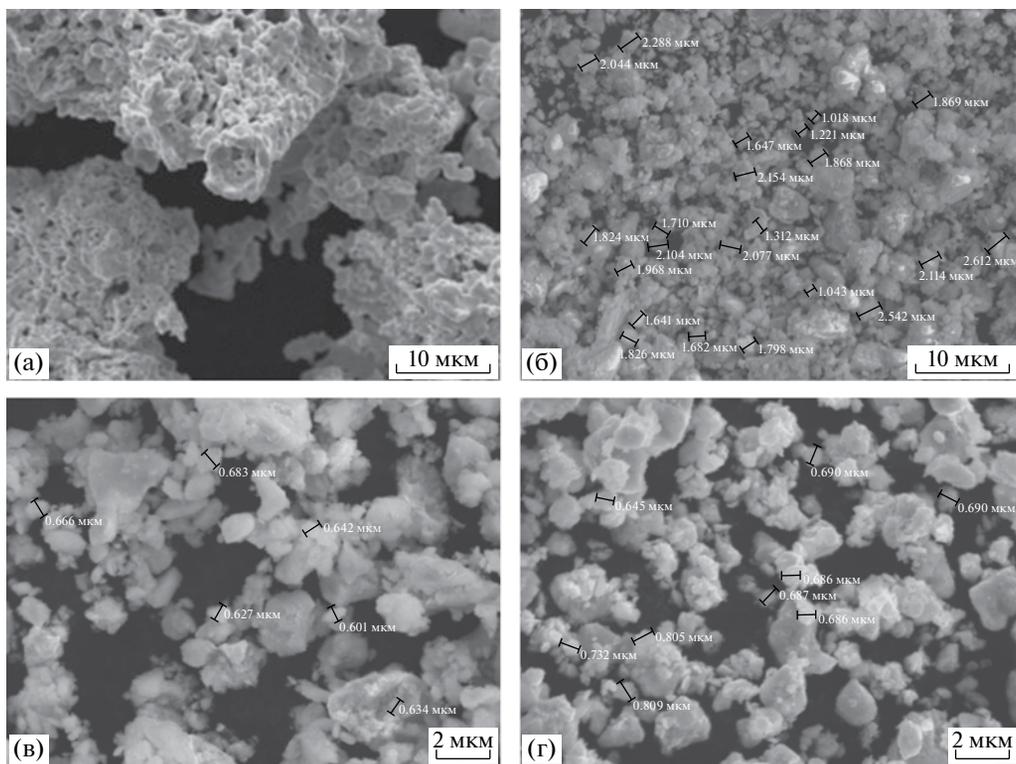


Рис. 2. РЭМ изображения частиц исходного иридия (а) и его смеси с Ga, активированной в течение: 2 (б), 22 (в) и 32 (г) мин.

увеличивается до 50–52, Ga – снижается до 30, Fe – сохраняется. Согласно данным растровой электронной микроскопии, средний размер первичных частиц практически не изменяется и составляет ~ 0.7 мкм, размер агломератов ~ 1 –3 мкм (рис. 2г).

Предварительные эксперименты по растворению исходных галлия и иридия в смеси концентрированных кислот показали, что галлий растворяется полностью в течение 40 минут. Высокодисперсный порошок иридия, с размером частиц порядка 1.5 мкм, не растворяется в вышеуказанных условиях, сохраняя те же морфологические особенности, что и исходный иридий (рис. 3а).

По данным электронно-микроскопического исследования элементное содержание иридия в нерастворимом осадке, полученное рентгеновским микроанализатором, составляло 100 вес.%.

Учитывая, что галлий хорошо растворяется в кислых растворах [12], а иридий после извлечения Ga из интерметаллидов Ga_xIr_y может значительно активнее переходить в растворимую форму [6], было проведено исследование процесса растворения продуктов механохимического взаимодействия иридия и галлия – интерметаллидов Ga_xIr_y .

Показано, что с увеличением содержания соединения GaIr в механокомпозитах растворимость иридия в кислом растворе возрастает. Так, после 22 мин механоактивации она составила 24.82, а после 32 мин возросла до 31.12 вес.%. Можно ожидать, что при переходе из механокомпозита в кислый раствор иридий окисляется с образованием комплексной кислоты H_xIrCl_y .

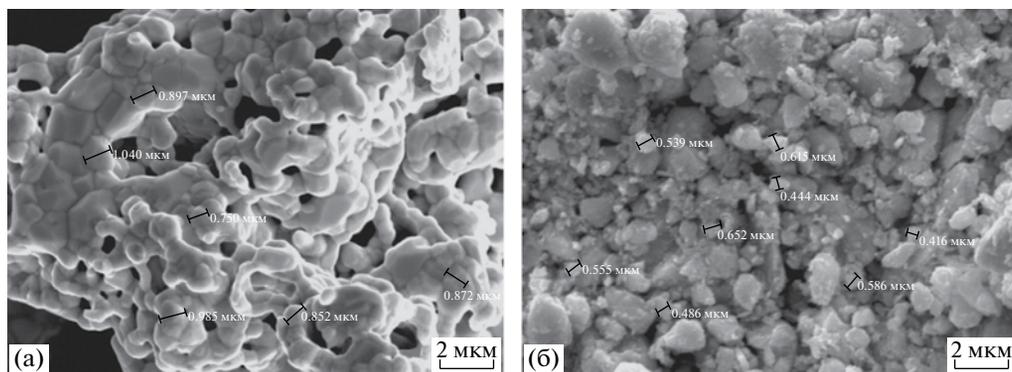


Рис. 3. РЭМ изображения нерастворимых осадков исходного порошка иридия (а) и его смеси с Ga, активированной в течение 32 мин (б), после кислотной обработки.

Нерастворимый осадок после 32 мин механической активации является ультрадисперсным со средним размером частиц менее 400–500 нм (рис. 3б), поэтому процесс его отделения от раствора сложен. Фильтрация проводилась в несколько стадий через два слоя фильтра с размерами пор 2–3 мкм.

Агломерированные частицы высушенного нерастворимого осадка содержат (вес.%): иридия ~80, галлия ~5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для металлических систем с металлами-спутниками платины на примере системы Ga–Ir показано, что задача перевода химически инертного иридия в растворимую форму может быть решена за счет механохимического синтеза интерметаллических соединений Ir с жидким Ga и последующего извлечения галлия из них в кислые растворы. Жидкий галлий, являясь поверхностно-активным веществом по отношению к иридию, в процессе активации проникает по межзерненным границам поликристаллических частиц иридия, чем резко понижает их прочность. Происходит увеличение контактной поверхности между твердым иридием и жидким галлием, что приводит к активному формированию на ней интерметаллических соединений. Показано, что химически активный галлий переходит из интерметаллида в раствор при обработке смесью концентрированных кислот, при этом реакционная способность иридия возрастает, и более 30% иридия переходит в растворимую форму в виде комплекса типа H_xIrCl_y ($H_2Ir^{4+}Cl_6$).

Работа выполнена в рамках договора № 1622/17 ОАО «Красцветмет» и ИХТТМ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yermakov A., Panfilov P., Adamesku R. The main features of plastic deformation of iridium single crystals // *J. Mater. Sci. Lett.* 1990. **9**. P. 696–697.
2. Домбровская М.А., Лисиенко Д.Г., Кубрина Е.Д., Казаков А.С., Александров Е.П. Валидация методики спектрального анализа иридия для нанопорошкового металла // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2015. **81**. № 1-II. С. 62–64.
3. Hecker S.S., Rohr D.L., Stein D.F. Brittle fracture in iridium // *Metall. Trans. A.* 1978. **9**. № 4. P. 481–488.
4. Тимофеев Н.И., Ермаков А.В., Дмитриев В.А., Панфилов П.Е. Основы металлургии и технологии производства изделий из иридия. Екатеринбург: УрО РАН, 1996. 120 с.
5. Hunt L. B. A History of Iridium // *Platinum Metals Review.* 1987. **31**. № 1. P. 32–41.

6. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В., Федоренко Н.В., Шленская В.И., Бельский Н.К. Аналитическая химия платиновых металлов / Под ред. акад. Алимарина И.П. М.: Наука, 1972. 616 с.
7. Каковский И.К., Поташников Ю.М. Кинетика процессов растворения. М.: Металлургия, 1975. С. 126–138.
8. Hugo R. C., Hoagland R. In situ TEM observation of aluminum embrittlement by liquid gallium // Scripta Mater. 1998. **38**. № 3. P. 523–529.
9. Hugo R. C., Hoagland R. Penetration of aluminum: in situ TEM observation at the penetration front // Scripta Mater. 1999. **41**. № 12. P. 1341–1346.
10. Григорьева Т.Ф., Баринаева А.П., Ляхов Н.З. Механохимический синтез в металлических системах. Новосибирск: Параллель, 2008. 311 с.
11. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 1997. Т. 2. 872 с.
12. Иванова Р.В. Химия и технология галлия. М.: Metallurgy, 1973. – 392 с.
13. Miedema A. R. On the heat of formation of solid alloys (II) // J. Less-Common Met. 1976. **46**. № 1. P. 67–83.
14. Miedema A. R., de Chatel P. F., de Boer F. R. Cohesion in alloys – fundamentals of a semi-empirical model // Physica. 1980. **B100**. P. 1–28.
15. Bakker H. Miedema's semi-empirical model for estimating enthalpies in alloys // Mater. Sci. Briefings. 1988. **1**. P. 1–80.
16. Савицкий А.П. Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами. Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1991. 184 с.
17. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М: Химия, 1976. 231 с.
18. Яценко С.П. Галлий. Взаимодействие с металлами. М.: Наука, 1974. 220 с.

Mechanochemical synthesis of intermetallic compounds in the system gallium–iridium

E. A. Pavlov^{1,}, I. V. Chuprov¹, M. V. Nikulin¹, E. V. Mal'tsev¹,
A. A. Pshenichnaya^{1,2,**}, T. F. Grigoreva^{3,**}, E. A. Pastukhov⁴,
A. P. Skuratov⁵, N. Z. Lyakhov³*

¹*OJSC Krasnoyarsk plant of non-ferrous metals named after V.N. Gulidov,
660027, Krasnoyarsk, Transportnyy proezd, 1*

²*Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC Siberian Branch
of Russian Academy of Sciences, 660036, Krasnoyarsk*

³*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry*

of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 630128, Novosibirsk

⁴*Institute of metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
620016, Ekaterinburg*

⁵*Siberian Federal University, 660041, Krasnoyarsk*

**E-mail: E.Pavlov@krastsvetmet.ru*

***E-mail: grig@solid.nsc.ru*

The interaction between a solid inert metal (Ir) and an active liquid metal (Ga) on the mechanical activation in high-energy planetary mill was studied by X-ray diffraction and scanning electron microscopy with EDS-apparatus for high-resolution energy dispersion X-ray microanalysis. The influence of the regime of mechanical activation on the formation of intermetallic compounds Ga_xIr_y and composites Ga_xIr_y/Ir and on their solubility in various acids were investigated. Gallium, being a surface-active substance for iridium, penetrates at the grain boundaries of polycrystalline iridium particles and sharply reduces their strength. Under strong mechanical deformation during activation the contact surface area between the solid and liquid metals is greatly increased, where the intermetallic compounds are intensively formed. As a result of treatment by mixture of hydrochloric and nitric acids, iridium (~30%) from the intermetallic compounds passes into the acidic solution, forming a complex compounds H_xIrCl_y (H_2IrCl_6), which, interacting with bases, can give a soluble complex salts.

Keywords: mechanochemical synthesis, intermetallic compounds, gallium, iridium, iridium complex compounds.

REFERENCES

1. Yermakov A., Panfilov P., Adamesku R. The main features of plastic deformation of iridium single crystals // *J. Mater. Sci. Lett.* 1990. **9**. P. 696–697.
2. Dombrovskaya M.A., Lisienko D.G., Kubrina E.D., Kazakov A.S., Aleksandrov E.P. [Validation of spectral analysis technique of iridium for metal nanopowder] // *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov.* 2015. **81**. № 1-II. P. 62–64.
3. Hecker S.S., Rohr D.L., Stein D.F. Brittle fracture in iridium // *Metall. Trans. A.* 1978. **9**. № 4. P. 481–488.
4. Timofeev N.I., Ermakov A.V., Dmitriev V.A., Panfilov P.E. *Osnovy metallurgii i tekhnologii proizvodstva izdeliy iz iridiya* [Fundamentals of metallurgy and technology of manufacturing products from iridium]. Ekaterinburg: Ural Branch of RAS Publ., 1996. 120 p. [In Rus.].
5. Hunt L.B. A History of Iridium // *Platinum Metals Review.* 1987. **31**. № 1. P. 32–41.
6. Ginzburg S.I., Ezerskaya N.A., Prokof'eva I.V., Fedorenko N.V., Shlenskaya V.I., Bel'skiy N.K. *Analiticheskaya khimiya platinovykh metallov* [Analytical chemistry of platinum metals] / Edit. by acad. Alimarin I.P. Moscow: Nauka Publ., 1972. 616 p. [In Rus.].
7. Kakovskiy I.K., Potashnikov Yu.M. *Kinetika protsessov rastvoreniya* [Kinetics of dissolution]. Moscow: Metallurgiya Publ., 1975. P. 126–138. [In Rus.].
8. Hugo R.C., Hoagland R. In situ TEM observation of aluminum embrittlement by liquid gallium // *Scripta Mater.* 1998. **38**. № 3. P. 523–529.
9. Hugo R.C., Hoagland R. Penetration of aluminum: in situ TEM observation at the penetration front // *Scripta Mater.* 1999. **41**. № 12. P. 1341–1346.
10. Grigor'eva T.F., Barinova A.P., Lyakhov N.Z. *Mekhanokhimicheskiy sintez v metallicheskiykh sistemakh* [Mechanochemical synthesis in metal systems]. Novosibirsk: Parallel' Publ., 2008. 311 p. [In Rus.].
11. *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskiykh sistem: Spravochnik, v 3 tomakh. T. 2. Pod red. Lyakisheva N.P.* [Phase diagrams of binary metallic systems: A Handbook, V. 2. Edit. by Lyakishev N.P.]. Moscow: Mashinostroenie Publ., 1997. 872 p. [In Rus.].
12. Ivanova R.V. *Khimiya i tekhnologiya galliya* [Chemistry and technology of gallium]. Moscow: Metallurgiya Publ., 1973. 392 p. [In Rus.].
13. Miedema A.R. On the heat of formation of solid alloys (II) // *J. Less-Common Met.* 1976. **46**. № 1. P. 67–83.
14. Miedema A.R., de Chatel P.F., de Boer F.R. Cohesion in alloys – fundamentals of a semi-empirical model // *Physica.* 1980. **B100**. P. 1–28.
15. Bakker H. Miedema's semi-empirical model for estimating enthalpies in alloys // *Mater. Sci. Briefings.* 1988. **1**. P. 1–80.
16. Savitskiy A.P. *Zhidkofaznoe spekanie sistem s vzaimodeystvuyushchimi komponentami* [Liquid-phase sintering of systems with interacting components]. Novosibirsk: Nauka. Sib. otd. Publ., 1991. 184 p. [In Rus.].
17. Summ B.D., Goryunov Yu.V. *Fiziko-khimicheskie osnovy smachivaniya i rastekaniya* [Physico-chemical fundamentals of wetting and spreading]. Moscow: Khimiya Publ., 1976. 231 p. [In Rus.].
18. Yatsenko S.P. *Galliy. Vzaimodeystvie s metallami* [Gallium. Interaction with metals]. Moscow: Nauka Publ., 1974. 220 p. [In Rus.].