

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 546.76+546.92:546.06

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОЛИЗА СМЕСИ $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ И $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
В ИНЕРТНОЙ АТМОСФЕРЕ

© 2019 г. Е. В. Фесик^{a,f,*}, Т. М. Бушлаева^b, Т. И. Мельникова^c,
Л. С. Тарасова^d, А. В. Лаптенкова^e

^a Самарский университет, Самара, Россия

^b МИРЭА-Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени
М.В. Ломоносова), Москва, Россия

^c Некоммерческое партнерство “Содействие химическому и экологическому образованию”, Москва, Россия

^d Российская академия наук, Сибирское отделение, Федеральный исследовательский центр
“Красноярский научный центр”, Красноярск, Россия

^e Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

^f Медицинский университет “Реавиз”, Самара, Россия

*e-mail: 1707-fesik@mail.ru

Поступила в редакцию 10.08.2018 г.

После доработки 06.11.2018 г.

Принята к публикации 11.11.2018 г.

В работе методами термического анализа и масс-спектрометрии изучена последовательность термических превращений смеси $3[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и $2(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (мольное отношение металлов Pd : Cr = 3 : 4), в атмосфере аргона в интервале температур от 50 до 550°C. Установлено (РФА, элементный анализ), что твердый продукт, образующийся в результате термолиза исследуемой смеси в выбранных условиях, представлен твердым раствором на основе палладия $\text{Pd}_{1-x}\text{Cr}_x$, изоструктурным Pd, с параметром ячейки $a = 3.8921(5)$ Å, и оксидной фазой Cr_2O_3 . Предложена модель твердофазных превращений в рассматриваемой смеси в атмосфере аргона, включающая стадии образования металлических фаз палладия и хрома.

Ключевые слова: палладий, хром, биметаллические частицы, термолиз, катализаторы

DOI: 10.1134/S0044453719060098

Неослабевающий интерес исследователей к изучению биметаллических материалов на основе металлов платиновой группы (МПГ) и хрома обусловлен их уникальными свойствами, прежде всего, высокой термической и химической стойкостью [1–3]. Так, частицы биметаллического сплава Pd–Cr находят применение в качестве активной каталитической составляющей при приготовлении трехмаршрутных катализаторов (ТWC) [4], в процессах анодного окисления муравьиной кислоты [5], в качестве материала датчиков высоких концентраций водорода [6], катализаторов гидрирования 1,3-бутадиена [7] и др.

Одним из наиболее распространенных путей приготовления тонкодисперсных частиц биметаллического сплава является термолиз смеси соединений-предшественников, например, различных неорганических [8] или металлоорганических [9] соединений или двойных комплексных солей (ДСК) [10], содержащих в качестве комплексообразователей атомы различных металлов. Показано [11, 12], что продукты термолиза хром-

содержащих ДСК принципиально отличаются от продуктов разложения, не содержащих в своем составе хрома. Так, продукты термолиза солей состава $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$ и $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PdCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ даже в атмосфере водорода представлены двумя фазами – твердым раствором M_xCr_y ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$) и Cr_2O_3 . Твердый раствор $\text{Cr}_{0.5}\text{Pd}_{0.5}$ получен лишь при термолизе $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PdCl}_4]$ в водороде при 800°C с последующим длительным выдерживанием также в атмосфере водорода [12].

Настоящее сообщение является продолжением наших исследований по изучению взаимодействия аммиакатов платины и палладия с аммиачными солями кислородсодержащих кислот элементов VIВ группы [13, 14] и получению на их основе биметаллических частиц. Известно [15, 16], что система Cr–Pd характеризуется смешиваемостью в жидком состоянии и наличием областей твердых растворов (Cr) и (Pd). В твердом состоянии при температурах ниже 500°C образуется соединение CrPd при содержании Pd 43–54 ат. %,

и появляется упорядоченная фаза состава Cr_2Pd_3 при содержании Pd 55–57 ат. %.

Целью настоящей работы явилось установление возможности восстановления $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ — иона до металлического состояния аммиаком “в момент выделения” и выявление стадий твердофазного термолитического разложения смеси $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, где Pd : Cr = 3 : 4, что соответствует содержанию Pd 42.8 ат. %, в интервале температур от 50 до 550°C в инертной атмосфере.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными веществами в работе служили $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, синтезированный из дихлорида палладия (Pd = 59.903%, ТУ 2625-058-00196533-2002, ОАО “Красцветмет” им. В.Н. Гулидова) по методике [13] и $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, “х.ч.”, ГОСТ 3763-76. Прочие реактивы также имели квалификацию не ниже “х.ч.”. Навески солей палладия и хрома, взятых в заданном соотношении, растворяли в минимальном количестве дистиллированной воды, смешивали полученные растворы в выпарительной чашке, которую помещали в сушильный шкаф при температуре 100–110°C до полного высыхания смеси.

Термический анализ смесей выполняли на приборе синхронного термического анализа STA 449C Jupiter (NETZSCH), совмещенном с масс-спектрометром QMS 403 C Aeolos. Навеску смеси помещали в корундовый тигель и нагревали со скоростью 10 К/мин в токе аргона (40 мл/мин), на воздухе — в трубчатой воздушной печи при скорости нагрева 10 К/мин. Точечные эксперименты для получения твердых промежуточных продуктов при температурах, соответствующих эндо- и экзоэффектам на термограммах, и изучения фазового и химического состава проводили в проточном кварцевом реакторе, вставленном в трубчатую печь, в токе аргона со скоростью 40 мл/мин.

Все полученные образцы, содержащие продукты термолитического разложения смесей при различных температурах, снимали на порошковом дифрактометре ARL X'TRA (Termo Fisher Scientific, Швейцария) с использованием монохроматического излучения CuK_α с длиной волны 1.54056 Å и линейной коррекцией длины волны 1.54433 Å (сканирование с шагом 2 град, время набора импульсов 3 с, интервал углов $2\theta = 5\text{--}80$ град). Для идентификации образовавшихся фаз проводили рентгенофазовый анализ (РФА) с использованием автоматизированной базы данных PCPDFWIN PDF2. Параметры элементарной ячейки уточняли с помощью программы DICVOL04 [17].

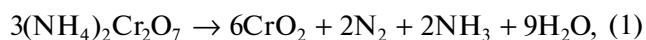
Элементный состав продуктов термолитического разложения смесей определяли при помощи энергодисперсионного микроанализатора JED 2300 (напряжение 20 кВ).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

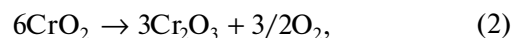
Ранее мы сообщали [14], что $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ в атмосфере аргона при нагревании до 550°C устойчив до 190°C, затем разлагается в две стадии, сопровождающиеся эндоэффектами при 191 и 326°C с образованием металлического палладия. Разложение $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при нагревании в аргоне до 550°C протекает в три стадии: первый эндоэффект при температуре 157°C — соответствует переходу хромата аммония в дихромат. Последующие термические превращения образовавшегося дихромата описываются двумя экзоэффектами: небольшим с максимумом при 232.2 и сильным — при 269.1°C.

Термограмма $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в атмосфере аргона и масс-спектры образующейся газовой фазы приведены на рис. 1. Очевидно, что соединение термически устойчиво до 225°C, разложение происходит в две стадии, в отличие от $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [14] и начинается при температуре на 10°C ниже, чем на воздухе [19–21]¹. В области температур 225–250°C происходит заметное разложение соли, и потеря исходной массы составляет 12.8% за счет выделения аммиака, азота и воды (рис. 1).

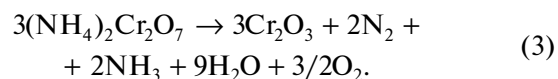
Затем следует мощный экзотермический эффект взрывного характера с максимумом при температуре 251.1°C и выделением тепла в количестве $\Delta H = -214.1 \pm 6$ Дж/г в течение 5–6 с. При этом общая потеря массы составляет 75.5% от исходной: в газовой фазе детектируются H_2O , NH_3 , N_2 и O_2 . Присутствие азота указывает на протекание процессов окисления свободного аммиака, следовательно, и восстановление дихромат-иона до диоксида хрома, по уравнению



который разлагается до триоксида хрома, по уравнению [20]



тогда итоговое уравнение реакции будет иметь вид



Выделение кислорода объясняет присутствие оксидов азота (N_2O , NO , NO_2) в газовой фазе.

Таким образом, восстановление анионов CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ носит разный характер. Не исключено, что это обусловлено тем, что дихромат-ион более подвержен действию восстановителей. В частности, длина связи Cr—O_{мост} в ионе $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ равна 0.179 нм, в то время, как в CrO_4^{2-} ионе, все связи Cr—O_{конц} короче и равноценны: 0.166 нм [18].

¹ В [21] приведена термограмма разложения $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ на воздухе.

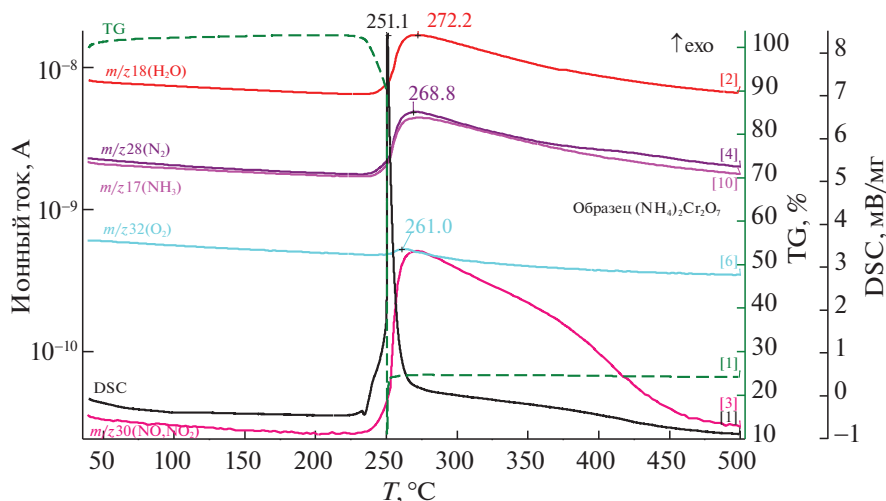


Рис. 1. Термограмма $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в атмосфере аргона и масс-спектры образующейся газовой фазы.

Термолиз исследуемой смеси $3[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и $2(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, где $\text{Pd} : \text{Cr} = 3 : 4$ в температурном интервале от $50\text{--}550^\circ\text{C}$ в аргоне начинается при температуре 180°C , следовательно, определяется термической устойчивостью $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ (190°C) [14], и протекает в три стадии (рис. 2а, б).

На первой стадии в температурном интервале $50\text{--}260^\circ\text{C}$ наблюдается потеря массы 3.7% ($\Delta m_{\text{выч}} = 4.1\%$), соответствующая удалению трех молекул аммиака. Слабые эндотермические эффекты ($188, 199^\circ\text{C}$), вероятно, обусловлены вхождением хлорид-ионов во внутреннюю сферу комплекса $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и образованием *транс*- $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ [21].

На второй стадии термолиза в температурном интервале $250\text{--}300^\circ\text{C}$ наблюдается основная потеря массы, которая сопровождается экзотермическим эффектом с максимумом при 283°C на кривой DSC и носит взрывной характер. Потеря массы составляет 21.0% ($\Delta m_{\text{расч}} = 20.6\%$), что отвечает удалению 9NH_3 , N_2 , O_2 , $2\text{H}_2\text{O}$, 3H_2 , сигналы которых зафиксированы в масс-спектрах газовой фазы (рис. 2б). Присутствие водорода в газовой фазе (286.6°C), возможно, вызвано образованием гидридов палладия и их последующим разложением до металла, как описано в [22]. Отметим, что при термолизе смеси $3[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$, где $\text{Pd} : \text{Cr} = 3 : 1$, водорода в составе газовой фазы не обнаружено [14].

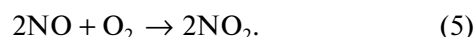
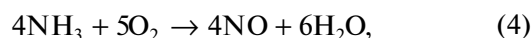
На третьей, заключительной стадии термолиза, в температурном интервале $300\text{--}550^\circ\text{C}$ наблюдается уменьшение массы на 16.4% ($\Delta m_{\text{выч}} = 15.6\%$), что соответствует удалению N_2 , 5O_2 , H_2O и 3H_2 , сигналы которых детектируются в газовой фазе.

Эндотермические эффекты ($310, 338^\circ\text{C}$) связаны с полным восстановлением палладия (338°C) [11, 12, 21], и формированием конечного продукта.

В отличие от мощных эндотермических эффектов ($\Delta H = 433.5 \text{ Дж/г} \pm 13.0$) в области $290\text{--}340^\circ\text{C}$, соответствующих разложению $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ [14], для рассматриваемой смеси наблюдается серия небольших эндотермических эффектов ($\Delta H = 93.8 \pm 3.0 \text{ Дж/г}$).

Общая потеря массы — 41.1% ($\Delta m_{\text{выч}} = 40.3\%$), масса твердого остатка — 58.9% ($\Delta m_{\text{выч}} = 59.7\%$). Суммарное содержание металлов в смеси составляет 42.5% . Расчет на $\text{Pd}_3\text{Cr}_4\text{O}_6$ ($3\text{Pd} + 2\text{Cr}_2\text{O}_3$) составляет 50.1% . Расчет на $\text{Pd}_3\text{Cr}_4\text{Cl}_6$ — 59.6% , что хорошо согласуется с экспериментальными данными и соответствует составу $3\text{Pd} + \text{Cr} + 3\text{CrCl}_2$. Присутствие последнего в конечном продукте термолиза, по нашему мнению, можно объяснить образованием металлического хрома и его последующим взаимодействием с HCl , сигнал которого фиксируется в масс-спектре газовой фазы (рис. 2б). Однако при извлечении из печи CrCl_2 быстро окисляется на воздухе до Cr_2O_3 [12]. По данным термического анализа, состав твердого продукта термолиза отвечает брутто-формуле $\text{Pd}_3\text{Cr}_4\text{Cl}_6$, что, в свою очередь, косвенно указывает на образование металлических фаз Pd и Cr и хорошо согласуется с литературными данными [3].

Наличие в масс-спектре газообразных продуктов разложения смеси оксидов азота NO , NO_2 ($m/z = 30$), обусловлено протеканием в газовой фазе следующих реакций, катализируемых металлическим палладием:



Методом рентгенофазового анализа изучены твердые промежуточные продукты термолиза смеси $3[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и $2(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, где $\text{Pd} : \text{Cr} = 3 : 4$, в аргоне.

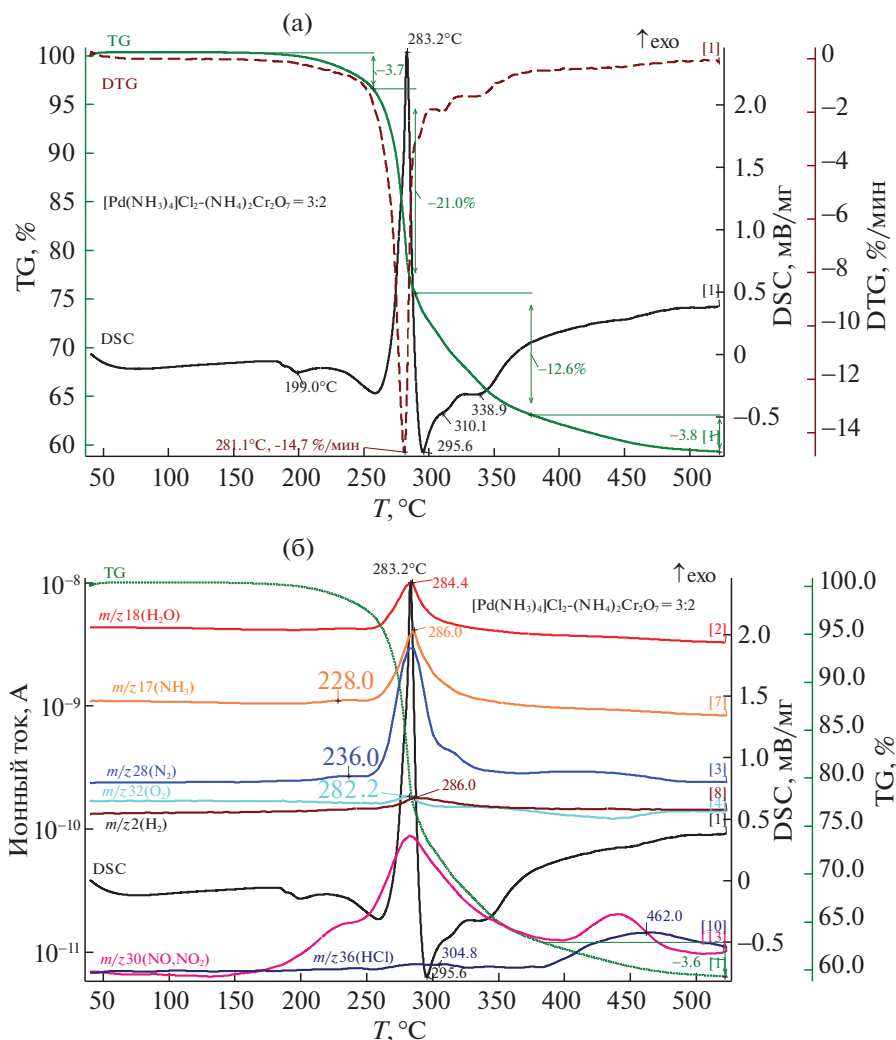


Рис. 2. Термограмма смеси $3[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и $2(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, где $\text{Pd} : \text{Cr} = 3 : 4$, в атмосфере аргона (а) и масс-спектры образующейся газовой фазы (б).

На рис. 3 представлены рентгенограммы промежуточных продуктов термолитической смеси при 220, 285, 340 и 550°C.

Выявлено, что продукт термолитической смеси при 220°C содержит две фазы: *транс*- $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ и Cr, что не противоречит литературным данным [3, 21]. Продукт термолитической смеси при 285°C содержит металлический Cr, *транс*- $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ и кубическую фазу, изоструктурную Pd (пр.гр. *Fm-3m*), с параметром ячейки $a = 3.894(8)$ Å. Параметр ячейки кубической фазы на основе Pd немного меньше параметра ячейки чистого Pd ($a = 3.905(5)$ Å), полученного нами в ходе термического разложения исходного $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, что свидетельствует об образовании неупорядоченного твердого раствора на основе палладия $\text{Pd}_{1-x}\text{Cr}_x$, так как $r(\text{Cr}) = 1.27$ Å меньше $r(\text{Pd}) = 1.37$ Å [23]. Этот факт хорошо согласуется с результатами, описанными в [24] и подтверждающими образование твердого раствора на основе палладия путем

термолитической двойной соли $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PdBr}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ в атмосфере водорода [12].

Анализ рентгенограммы продукта термолитической смеси, полученного при 340°C (рис. 3а) с учетом литературных данных [15, 16, 24–26] позволяет предположить присутствие в образце, наряду с Pd ($a = 3.908(1)$ Å), упорядоченной интерметаллической фазы Pd_xCr_y и, возможно, некоторое количество Cr.

Конечный продукт термолитической смеси, полученный при температуре 550°C, представлен неупорядоченным твердым раствором с кубической структурой на основе палладия $\text{Pd}_{1-x}\text{Cr}_x$ со значением параметра $a = 3.8921(5)$ Å и оксидной фазой Cr_2O_3 (рис. 3б). Заметим, что для смеси $3[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 - (\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$, где $\text{Pd} : \text{Cr} = 3 : 1$, конечный продукт термолитической, по данным РФА, представлен только одной фазой, а именно неупорядоченным твердым раствором на основе палладия $\text{Pd}_{1-x}\text{Cr}_x$ ($a = 3.897(2)$ Å). Полу-

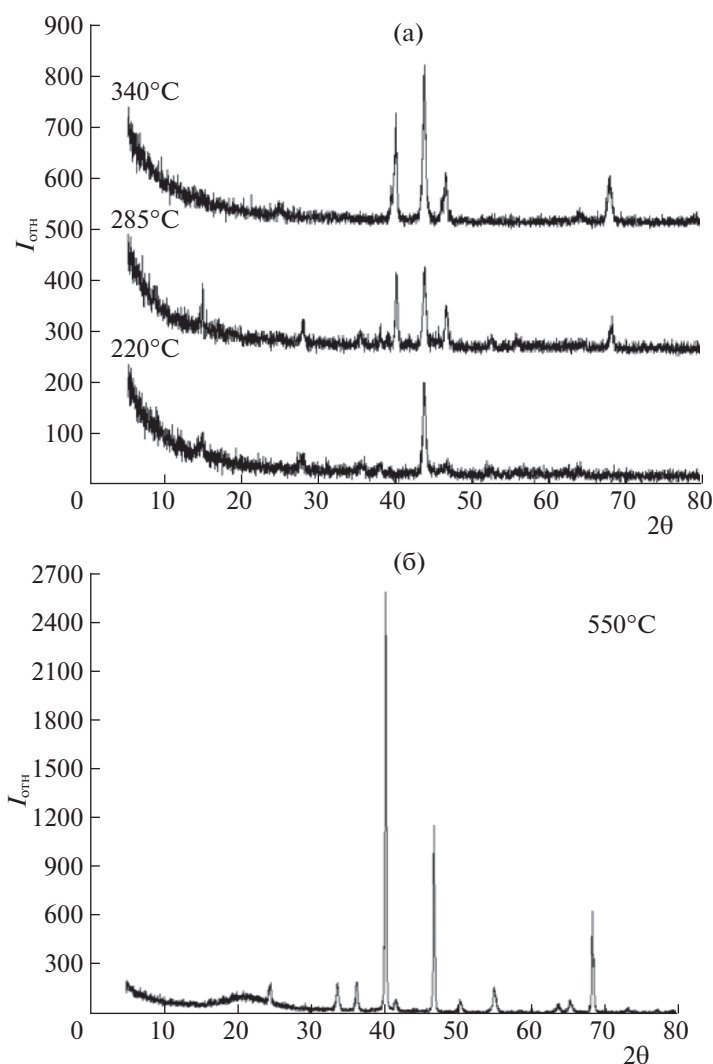
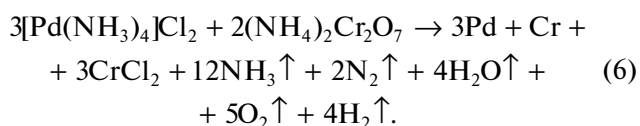


Рис. 3. Рентгенограммы твердых продуктов разложения смеси $3\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ и $2(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, где $\text{Pd} : \text{Cr} = 3 : 4$, в аргоне при 220, 285, 340° (а) и 550°С (б).

ченные результаты подтверждают наше предположение о том, что термическое взаимодействие компонентов смеси протекает через образование металлических фаз Pd и Cr, образующих твердый раствор. Хром, не вошедший в состав твердого раствора при температуре выше 400°С, взаимодействует с HCl с образованием дихлорида хрома, который при быстром извлечении из печи окисляется на воздухе до Cr_2O_3 .

Таким образом, в настоящей работе впервые установлено, что термическую устойчивость смеси $3[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и $2(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, где $\text{Pd} : \text{Cr} = 3 : 4$, определяет температура начала разложения $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ (190°С). Представляется, что уменьшение параметра решетки конечного продукта для рассматриваемой смеси по сравнению с системой, включающей хромат-ион, свидетельствует о большем количестве хрома, вошедшего в кристаллическую решетку палладия.

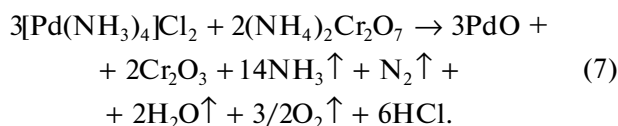
При элементном анализе твердого продукта термического взаимодействия смеси $3[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и $2(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, где $\text{Pd} : \text{Cr} = 3 : 4$, при 500°С в аргоне найдено, %: Pd $46.60 \pm 0.02\%$, Cr $39.75 \pm 0.04\%$, O $13.65 \pm 0.09\%$. Содержание в нем кислорода указывает на присутствие небольшого количества Cr_2O_3 , образующегося при окислении хрома, не вошедшего в состав твердого раствора [11, 12]. Тогда термолиз рассматриваемой смеси в аргоне описывается уравнением реакции:



Твердый продукт термолиза рассматриваемой смеси на воздухе при 550°С, по данным РФА, содержит две фазы — PdO и Cr_2O_3 . При элементном

анализе найдено, %: Pd $34.63 \pm 0.05\%$, Cr $44.77 \pm 0.06\%$, O $21.60 \pm 0.09\%$.

Таким образом, термолитз рассматриваемой смеси на воздухе при 550°C описывается уравнением:



В заключение отметим разницу в термическом поведении смесей $3[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и $2(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, где Pd : Cr = 3 : 4 (I), и $3[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$, где Pd : Cr = 3 : 1 (II).

Во-первых, экзотермический эффект разложения смеси (I) более, чем на порядок ($\Delta H = -158.6 \pm 5.0$ Дж/г), превышает тепловой эффект разложения смеси (II) — $\Delta H = -9.16 \pm 0.3$ Дж/г. При этом происходит убыль 21% от исходной массы смеси (I), по сравнению с 9.1% при разложении смеси (II). Видимо, причиной тому служит большее содержание хрома в смеси (I) (57 мол. %), по сравнению со смесью (II) (25 мол. %).

Во-вторых, процесс разложения $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ в смеси (I) протекает медленнее, тогда как скорость разложения дихромата аммония (14.3%/мин) вдвое больше скорости разложения хромата, что приводит к быстрому выходу в газовую фазу восстанавливающего агента (NH_3) из сферы твердофазной реакции. В отличие от мощных эндотермических эффектов ($\Delta H = 433.5 \pm 13.0$ Дж/г) в области $290\text{--}340^\circ\text{C}$, соответствующих разложению $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, в этой же температурной зоне для рассматриваемой смеси наблюдается серия небольших эндотермических эффектов ($\Delta H = 93.8 \pm 3.0$ Дж/г). Слабый сигнал выделения HCl в масс-спектре газовой фазы (рис. 3б) фиксируется при 304.8°C , а наиболее интенсивный — при 462°C , что указывает на продолжение процесса восстановления Pd и Cr, который не заканчивается к 500°C .

Отметим, что для систем $3[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ (Pd : Cr = 3 : 1) (II) [14] и $3[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ (Pt : Cr = 3 : 1) (III) продукты термолитза в аргоне при 500°C — твердые растворы с кубической структурой на основе палладия $\text{Pd}_{1-x}\text{Cr}_x$ ($a = 3.897(2)$ Å) и платины $\text{Pt}_{1-x}\text{Cr}_x$ ($a = 3.9271(6)$ Å) соответственно, а для $3[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и $2(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Pt : Cr = 3 : 4) (IV) — упорядоченная фаза Pt_xCr_y и Cr_2O_3 [13], что подтверждает наше предположение о том, что ионы Pt^{2+} , Pd^{2+} и аммиак $[\text{2}]^2$ “в момент выделения”

² Метод олучил название *NMIR* (Noble Metal Induced Reduction).

могут являться восстановителями дихромат-иона до металлического состояния с образованием биметаллического сплава.

Полученные в работе результаты могут быть положены в основу синтеза Pd—Cr-содержащих биметаллических сплавов оптимального состава для получения материалов различного назначения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Элерт О.Г., Подиков М.В., Николаев С.А., Новоторцев В.М. // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 8. С. 718.
2. Sankar M., Dimitratos N., Miedziak Peter J., Wells Peter P. et al. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 8099. doi 10.1039/c2cs35296f
3. Белоусов О.В., Борисов Р.В., Жарков С.М. и др. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 3 С.557. doi 10.1134/S0036024412020070
4. Iglesias-Juez A., Martínez-Arias A., Hungria A.B. et al. // App. Cat. A: Gen. 2004. V. 259. № 2. P. 207. doi 10.1016/j.apcata.2003.09.020
5. Wen W., Li C., Li W., Tian Y. // Electrochim. Acta. 2013. V. 109. № 30. P. 201.
6. Zhang L., Mc Cullen E.F., Rahman Md H. et al. // Sens. and Act. B: Chem. 2006. V. 113. № 2. P. 843.
7. Borgna A., Moraweck B., Massardier J., Renouprez A. // J. Catalysis. 1991. V. 128. № 1. P. 99–112.
8. Машковский И.С., Марков П.В., Брагина Г.О. и др. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 4. С. 499. doi 10.7868/S045388111704013X
9. Зеликман В.М., Тарханова И.Г., Хомякова Е.В. // Там же. 2012. Т.53. № 2. С. 232. doi 10.1134/S0023158412020164
10. Потемкин Д.И., Сапарбаев Э.С., Задесенец А.В. // Кат. в пром. 2017. № 5. С. 383. doi 10.18412/1816-0387-2017-5-383-389
11. Корнев С.В., Венедиктов А.Б., Шубин Ю.В. и др. // ЖСХ. 2003.Т. 44. № 1. С. 58.
12. Шубин Ю.В., Задесенец А.В., Венедиктов А.Б., Корнев С.В. // ЖНХ. 2006. Т. 51. № 2. С. 245.
13. Фесик Е.В., Буслаева Т.М., Мельникова Т.И., Тарасова Л.С. // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 10. С. 78.
14. Фесик Е.В., Буслаева Т.М., Мельникова Т.И., Тарасова Л.С. // Там же. 2018. Т. 54. №. 12. С. 1–10.
15. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 т.: Т. 2. Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение. 1997. 1024 с.
16. Благородные металлы. Справ. изд. / Под ред. Е.М. Савицкого М.: Металлургия, 1984. 592 с.
17. Boultif A., Louer D. // J. of Appl. Cryst. 2004. V. 37. P. 724.

18. *Гринвуд Н., Эрншо А.* Химия элементов. Том 2. М.: Бином, 2008. 670 с.
19. Неорганические соединения хрома: Справ. / Сост.: Рябин В.А., Киреева М.В., Берг Н.А. и др. Л.: Химия, 1981. 208 с.
20. Неорганическая химия: в 3 томах / Под ред. Третьякова Ю.Д. Т. 3. Кн. 1. Химия переходных элементов. М.: Академия, 2007. 352 с.
21. *Смирнов И.И., Рюмин А.И., Блохина М.Л.* // ЖНХ. 1985. Т. 30. № 12. С. 3139.
22. *Wang D., Flanagan T.B., Balasubramaniam R., Shanahan K.* // J. All. and Comp. 2005. V. 404–406. P. 38. doi 10.1016/j.jallcom.2004.10.082
23. *Бокий Г.Б.* Кристаллохимия М.: Наука, 1971. 400 с.
24. *Raub E., Mahler W.* // Zeitschrift fuer Metallkunde. 1954. V. 45. P. 648.
25. *van Reuth E.C., Waterstrat R.M.* // Acta Crystallographica B. 1968. V. 24. P. 186.
26. *Antolini E.* // Applied Catalysis B: Environmental. 2017. V. 217. P. 201.