ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 95, № 12, с. 1836–1841

_____ ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА ____ И КАТАЛИЗ

УДК 546.72:547.269.1:547.279.3:547.569.1

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ДОБАВОК И РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ОБРАЗОВАНИЕ ДИДОДЕКАНТИОЛАТА ЖЕЛЕЗА ПРИ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ДОДЕКАНТИОЛА С МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ЖЕЛЕЗОМ И ЕГО СУЛЬФИДАМИ

© 2021 г. Г. Ф. Павелко^{а,*}

^а Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

*e-mail: george.pavelko@gmail.com Поступила в редакцию 11.02.2021 г. После доработки 07.06.2021 г. Принята к публикации 09.06.2021 г.

Впервые исследовано влияние органических ингибиторов радикальных реакций, таких как *пара*кумилфенол (ПКФ), 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (ДТБМФ, ионол), 2,2,6,6-тетраметилпиперидин (ТМП), 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (ТМПО), элементная сера, в неполярных и полярных растворителях, таких как гексан, дибутилдисульфид (ДБДС), гептен-3, стирол и этанол, на образование дидодекантиолата железа [Fe(SDd)₂] при механохимическом активировании реакции додекантиола (DdSH) с металлическим железом. Обнаружена ранее неизвестная трибохимическая реакция DdSH с пиритом.

Ключевые слова: додекантиол, дидодецилдисульфид, дидодекантиолат железа, сульфид железа, пирит, железо металлическое

DOI: 10.31857/S0044453721120165

Органические сульфиды, как эффективные противозадирные добавки к различным смазочным материалам, продолжают использоваться до настоящего времени. Однако механизм их действия окончательно все еще не установлен [1]. Принято считать, что в противоизносной области снижение износа стальных поверхностей обеспечивают дитиолаты железа, а в противозадирной сульфиды железа [2].

Впервые трибохимическая реакция образования дитиолатов железа при граничном трении стальных поверхностей в среде индивидуальных тиолов была обнаружена нами в 1996 году [3]. В работе [4] показано, что в отличие от тиолов органические дисульфиды при граничном трении стальных поверхностей дитиолатов железа не образуют, впервые была описана специфическая цветная реакция на дитиолаты железа, содержащие *н*-алкильные и бензильные радикалы, что позволило убедительно показать ошибочность тиолатного (меркаптидного) механизма противоизносно-противозадирного действия органических дисульфидов. Взаимодействие тиолов с железом и его оксидами, влияние кислорода и воды на образование дитиолатов железа в статических и в динамических условиях исследовали в работе [5]. В этой же работе методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) было подтверждено, что органические дисульфиды в условиях, моделирующих граничное трение, не образуют на стальных поверхностях дитиолатов железа. Реакционная способность тиолов по отношению к металлам семейства железа и их оксидам изучена в работе [6].

Работ, посвященных исследованию механохимических реакций сероорганических соединений с железом, очень мало. В работе [7] исследовали трение стали по стали (палец по плоскости) в среде жидких или газообразных алкантиолов методом РФЭС, однако дитиолатов железа не обнаружили. В работе [8] этим же методом было показано, что при ультразвуковом облучении растворов тиолов с наночастицами железа на их поверхности образуются самоорганизующиеся слои моноmиолатов железа.

Целью данной работы является исследование влияния ингибиторов радикальных реакций и растворителей (неполярных и полярных) на образование дидодекантиолата железа [Fe(SDd)₂] при активировании реакции додекантиола (DdSH) с металлическим железом механохимическим способом. Ранее было показано, что в отсутствие механического активирования эта реакция не идет [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемые реактивы: додекантиол (DdSH), "ч." и дибутилдисульфид (ДБДС), "ч." перед употреблением очищали фракционированием в вакууме, приведены т. кип. и показатели преломления: 88-88.5°С/1 Торр, n_D²⁰ 1.4590 и 120-121°С/20 Торр, $n_{\rm D}^{20}$ 1.4910, соответственно. Пара-кумилфенол (ПКФ) выделяли из кубового остатка при промышленном производстве фенола, так называемым, кумольным способом, т. пл. 74–75°С, 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (ДТБМФ) HONSHU CHEMICAL INDUSTRY CO. LTD., очищали сублимированием в вакууме (<1 Торр), т. пл. 69.5-71.0°С. 2,2,6,6-Тетраметилпиперидин (ТМП). 2.2.6.6-тетраметилпиперидин-1-оксил (ТМПО) и сульфид железа синтезировали лабораторными методами [9, 10]. Пирит – продукт природного происхождения. Железо – восстановленное реактивное, РЕАХИМ, ТУ 6-09-2227-81, "ч." и сера элементная, РЕАХИМ, ТУ 6-09-2546-77, "ос.ч." 16-5. Гептен-3 (Gee Lawson Chemical Ltd.) фракционировали при атмосферном давлении, т. кип. 93–95°С, n_D^{20} 1.4058. Гексан, ЭКОС-1, ТУ 2631-158-44493179-13, "х.ч.". Стирол, стабилизированный гидрохиноном (1%), "ч." очищали от гидрохинона фракционированием при температуре 25–26°С/<1 Торр [11]. Этанол абсолютировали тетраэтоксисиланом в присутствие небольшого количества натрия [12].

Физико-химические методы исследований

Масс-спектры электронной ионизации записывали на приборе Thermo Focus DSO II (капиллярная колонка Varian VF-5ms, длина 15 м, внутренний диаметр 0.25 мм, толщина фазы 0.25 мкм, газ-носитель – гелий, режим работы: температура инжектора 300°С, начальная температура печи хроматографа –45°С, затем изотерма в течение 3 мин, затем нагрев со скоростью 3°С/мин до 310°С, затем изотерма в течение 20 мин; режим работы масс-спектрометра: энергия ионизации 70 эВ, температура источника 250°С, сканирование в диапазоне 10-800 Да со скоростью 1.5 скан/с, разрешение единичное по всему диапазону масс). Для идентификации компонентов использовались референтные масс-спектры. представленные в базе данных NIST/EPA/NIH 14.

Дифрактограммы исследовали с помощью аппарата Rigaku Rotaflex RU-200 D/MAX (Rigaku, Япония), режим работы источника 50 кВ, 160 мА. Длина волны монохроматизированного излучения составляла 1.542 ангстрем. Источник был оснащен горизонтальным широкоугольным гониометром Rigaku D/MAX-RC, $\theta - 2\theta$ сканирование производилось по схеме Брэгга–Брентано. Диапазон измерения углов дифракции $2\theta = 10^{\circ}$ –

70°, измерение велось в режиме непрерывного сканирования со скоростью 2°/мин и шагом 0.04°. Обработка полученных дифрактограмм велась в программе MDI JADE 6.5 [13], поиск фаз велся по базе порошковых дифракционных данных ICDD PDF-2 [14].

Спектры ЯМР 1 Н записывали на приборе Bruker MSL-300 в растворе CDCl₃.

Показатель преломления (n_D^{20}) органических жидкостей определяли на рефрактометре Carl Ceiss, Jena (ГДР), предварительно юстированного по дистиллированной воде.

Методики проведения опытов

Опыты проводили на вибромельнице М35Л (амплитуда колебаний – 4 мм, частота – 48 Гц, мощность электродвигателя – 1.7 кВт). Результаты исследований приведены в таблице 1.

Опыты 1—8 и 12—17. В стальной цилиндрический термостатированный (20° С) реактор (~ 60 см^3), помещали 10.0 мл обескислороженного DdSH и добавку, или 5.0 мл DdSH и соответствующего растворителя в соотношении 1 : 1, 2.00 г порошка восстановленного железа и стальные шарики (три шарика диаметром 12.7 мм и три диаметром 7.9 мм). Механохимическое активирование проводили в атмосфере аргона в течение 60 мин.

При проведении опыта **12** в атмосфере кислорода поглощение его реакционной смесью измеряли волюмометрическим способом с помощью бюретки.

Опыты **9–11**. В кварцевую ампулу (15–17 см³) помещали 2.00 г восстановленного железа, сульфида железа, или пирита, 10 кварцевых шариков диаметром ~6 мм и 4.0 мл DdSH.

Содержимое ампул дегазировали следующим образом. Ампулу помещали в жидкий азот, замораживали до полного затвердения содержимого ампулы и откачивали воздух из ампулы с помощью масляного насоса до 2 Торр. Кран, соединяющий ампулу с масляным насосом, закрывали и содержимое ампулы медленно размораживали, снова замораживали, открывали кран, соединяющий ампулу с насосом. Операцию дегазирования повторяли до прекращения выделения пузырьков воздуха из жидкости. Ампулу запаивали в замороженном состоянии в вакууме <1 Торр и закрепляли в вертикальном положении в вибромельнице. Механическое активирование реагентов в кварцеых ампулах (опыты 9–11) проводили при комнатной температуре в течение 120 мин – до появления слабой коричневой окраски Fe(SDd)₂ (опыт 9).

Образование $Fe(SDd)_2$ определяли цветной реакцией на дитиолаты железа, содержащие *н*-алкильные или бензильные радикалы, которая со-

№ опыта	Реагенты	Добавка (моль/л DdSH)	Раство- ритель	Продукты реакции		
				Fe(SDd) ₂	FeS	H ₂ S
1	DdSH + Fe	—	_	+	+	_
2	DdSH + Fe	ПКФ (0.074)	—	+	+	—
3	DdSH + Fe	ДТБМФ (0.075)	_	+	+	_
4	DdSH + Fe	ДТБМФ (0.68)	_	+	н.о.	н.о.
5	DdSH + Fe	ТМП (1.42)	_	+	+	н.о.
6	DdSH + Fe	ТМПО (0.089)	_	+	н.о.	н.о.
7	DdSH + Fe	ТМПО (0.68)	_	_	н.о.	н.о.
8	DdSH + Fe	S ₈ (0.066)	_	_	н.о.	+
9*	DdSH + Fe	_	—	+	+	_
10*	$DdSH + FeS_2$	_	_	_	н.о.	+
11*	DdSH + FeS	_	_	_	н.о.	_
12	DdSH + Fe	O ₂ (0.22)**	_	+	+	н.о.
13	DdSH + Fe	_	ДБДС	+	+	_
14	DdSH + Fe	_	гексан	+	+	_
15	DdSH + Fe	_	гептен-3	+	+	—
16	DdSH + Fe	_	стирол	+	+	—
17	DdSH + Fe	—	этанол, абс.	+	+	—

Таблица 1. Продукты механохимической реакции додекантиола с металлическим железом и его сульфидами

* Опыты в кварцевых ампулах.

** Количество кислорода (5.0 мл), которое было поглощено 10.0 мл DdSH, находящимся в реакторе. Знаки "+" и "-" обозначают наличие или отсутствие чего-либо; н.о. – определение не проводили.

провождается переходом коричневой окраски $Fe(SDd)_2$ при контактировании с молекулярным кислородом в зеленую [4, 5].

Присутствие H_2S в атмосфере стального реактора и в атмосфере кварцевых ампул после окончания механохимического активирования определяли полоской фильтровальной бумаги, смоченной 1% водным раствором AgNO₃. Окрашивание бумаги в коричневый цвет в течение 5–10 с свидетельствовало о присутствии H_2S . При слабом окрашивании индикаторной бумаги в течение 1 мин присутствие H_2S игнорировали.

Образование сульфида железа определяли следующим образом: модифицированный додекантиолом порошок железа или пирит многократно промывали гексаном, сушили в вакууме 2 Торр, 0.20–0.30 г порошка вносили в пробирку и прибавляли несколько капель разбавленной HCl (1 : 1). Выделение H₂S определяли так, как описано выше.

В холостом опыте 0.20 г восстановленного железа ("ч.") показывали отрицательную реакцию на присутствие сульфида железа.

Лиспергирование пирита в среде додекантиола

Опыт **18**. В кварцевую ампулу (15–17 см³) помещали 4.00 г пирита, 20 кварцевых шариков диаметром ~6 мм и 4.0 мл DdSH. Содержимое ампулы дегазировали и запаивали в вакууме (<1 Торр) так, как описано выше. Продолжительность механохимического активирования реакции с помощью вибромельницы при комнатной температуре – 4 ч. После вскрытия ампулы H₂S моментально окрашивал фильтровальную бумажку, смоченную водным раствором AgNO₃ и определялся органолептически. Смесь продуктов реакшии выдавливали аргоном через плотный стеклянный фильтр и многократно промывали сухим гексаном. Фильтрат упаривали в вакууме водоструйного насоса при комнатной температуре. Остаток переносили в прибор для молекулярного фракционирования и фракционировали при температуре кипения водяной бани и вакууме <1 Торр. Выделено 1.85 г DdSH с n_D²⁰ 1.4590, по лит. данным 1.4589 [15] и 0.35 г (10.5%) кристаллического Dd₂S₂ в виде мелких иголок с т. пл. 33.5-34.0°С из смеси бензола и этанола (1:2), по литературным данным 31-34.5°С [15]. Найдено (%): С, 71.76; Н, 12.54; S, 15, 87. С₂₄H₂₅S₂. Вычислено (%): C, 71.56; H, 12.51; S, 15.92.

Опыт **19** проводили в тех же условиях, что и опыт **18**. Отличие состояло только в том, что продукты реакции фильтровали через складчатый бумажный фильтр (синяя лента) на открытом воз-

2021

духе. Выделено 1.56 г DdSH и 0.95 г (28.4%) кристаллического Dd_2S_2 . Качественная реакция на FeS положительна.

Диспергирование сульфида железа в среде додекантиола

Опыт 20 проводили в условиях аналогичных опыта 18. Отличие состояло только в том, что продукты реакции фильтровали через складчатый плотный бумажный фильтр (синяя лента) на открытом воздухе. После вскрытия ампулы H₂S не

обнаружили. Выделено 1.74 г DdSH с n_D^{20} 1.4589 и 0.87 г (26.0%) кристаллического Dd₂S₂ с т. пл. 33.7–34.2°С из смеси бензола и этанола.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из таблицы 1, ингибиторы радикальных реакций, такие как ПКФ, ионол и ТМП (опыты 2-5), не препятствуют образованию Fe(SDd)₂.

В присутствии избытка ТМПО (опыт 7) и элементной серы (опыт 8) $Fe(SDd)_2$ не образуется, возможно, в результате блокирования поверхности железа свободным радикалом, адсорбированным на поверхности железа, или образованием на поверхности железа Dd_2S_2 , или FeS по схемам:

$$2\text{DdSH} + 2(\text{CH}_3)_4\text{C}_5\text{H}_6\text{N} - \text{O}^{\bullet} \rightarrow \tag{1}$$

$$\rightarrow \mathrm{Dd}_2\mathrm{S}_2 + 2(\mathrm{CH}_3)_4\mathrm{C}_5\mathrm{H}_6\mathrm{N} - \mathrm{OH},$$

 $2\mathrm{DdSH} + 1/8\mathrm{S}_8 \to \mathrm{Dd}_2\mathrm{S}_2 + \mathrm{H}_2\mathrm{S}, \tag{2}$

$$Fe + 1/8S_8 \rightarrow FeS.$$
 (3)

При механохимическом активировании реакции органических дисульфидов с металлическим железом дитиолаты железа не образуются [4, 5].

Наличие сульфида железа на поверхности железа, модифицированного додекантиолом, подтверждено тем, что при взаимодействии его с разбавленной соляной кислотой H_2S выделяется только вначале смешивания реагентов. Однако уже меньше чем через 1 ч H_2S не обнаруживался, несмотря на то, что выделение пузырьков газа продолжалось. Чтобы исключить образование Fe(SDd)₂ в результате взаимодействия DdSH с железом стального реактора и стальными шариками, опыты с пиритом и сульфидом железа выполнены в кварцевых ампулах (опыты 9–11, 18–20).

Как видно из таблицы 1, ни пирит (опыт 10), ни FeS (опыт 11), в отличие от металлического железа (опыт 9) и оксидов железа [5], не образуют $Fe(SDd)_2$.

Тот факт, что ни методом ЯМР ¹Н, ни методом масс-спектрометрии электронной ионизации в продуктах механохимической реакции DdSH с

пиритом додецен-1 не обнаружен (опыт 18, 19), свидетельствует о том, что H_2S не образуется в результате дегидросульфирования DdSH по схеме:

- -

$$DdSH \xrightarrow{\text{res}_2} CH_3(CH_2)_9 CH = CH_2 + H_2S.$$
(4)

В периодической литературе нами обнаружено всего лишь несколько работ, посвященных исследованию механохимического разложения пирита.

В результате рентгеноструктурного анализа пирита, активированного с помощью центробежной планетарной мельницы, авторы работы [16] сделали вывод, что пирит диссоциирует до сульфида железа и элементной серы. При исследовании механохимической реакции пирита с металлическим железом авторы [17] подтвердили диссоциацию пирита до сульфида железа и элементной серы методом мессбауэровской спектроскопии. Однако, в результате исследования кинетики реакции пирита с железом, диссоциации пирита и реакции пирита с элементной серой в условиях механического активирования, авторы работы [18] пришли к заключению, что механизм взаимодействия пирита с железом идет при прямом взаимодействии между реагентами.

В результате термодинамических расчетов реакции пирита с серебром авторы работы [19] высказали противоположную точку зрения: непосредственное взаимодействие пирита с серебром исключено.

Работа [20] посвящена исключительно исследованию механизма активирования сульфидных руд с помощью планетарной шаровой мельницы, в которой методом РФЭС убедительно показано, что пирит диссоциирует до сульфида железа и элементной серы. По мнению авторов, механическая активация сульфидных руд объясняется увеличением удельной площади поверхности, повышением реакционной способности поверхности и изменением кристаллической структуры.

Несмотря на то, что механохимическая реакция диссоциации пирита до сульфида железа и элементной серы обратима – пирит может быть синтезирован из элементов [21], в среде DdSH она смещена вправо:

$$\operatorname{FeS}_2 \to \operatorname{FeS} + 1/2S_2,$$
 (5)

$$2\mathrm{DdSH} + 1/2\mathrm{S}_2 \to \mathrm{Dd}_2\mathrm{S}_2 + \mathrm{H}_2\mathrm{S}.$$
 (6)

При проведении опытов 18, 19 было обнаружено, что DdSH интенсивно окисляется кислородом воздуха на поверхности мелкодисперсного пирита до Dd_2S_2 , что затрудняло его количественное определение. Присутствие FeS в высушенном пирите обнаруживали качественной реакцией на H_2S сразу после проведения опыта и только после подогревания, что, по-видимому, необходимо для десорбции Dd_2S_2 . Однако уже через несколь-



Рис. 1. Дифрактограмма смеси продуктов механохимической реакции DdSH с пиритом (опыт **19**): а – пирит (95%), б – гептакристаллогидрат сульфата железа(II) (5%).

ко дней FeS не определяется в результате окисления его атмосферным кислородом до FeSO₄ (рис. 1). Действительно, согласно литературным данным пирит [21] и сульфид железа(II) [21, 22] легко окисляются кислородом воздуха до сульфата железа(II), особенно, в присутствии влаги. Образование гептакристаллогидрата сульфата железа(II) связано с присутствием в реакционной смеси воды, образующейся при окислении DdSH кислородом воздуха.

При взаимодействии DdSH с сульфидом железа H_2S не обнаружен (опыты **10**, **20**), а присутствие Dd_2S_2 в продуктах реакции обусловлено окислением DdSH кислородом воздуха (опыт **20**).

Молекулярный кислород и ДБДС не препятствуют образованию Fe(SDd)₂ (опыты 12, 13), несмотря на то, что ДБДС при механохимическом активировании реакции с железом на его поверхности образует пленку FeS [4]. В последнем случае это, по-видимому, связано с тем, что скорость образовании FeS меньше, чем скорость образования Fe(SDd)₂. Следует отметить, что в сверхвысоком вакууме ($1 \times 10^{-10} - 2 \times 10^{-10}$ Торр) кислород и сера блокируют адсорбцию низкомолекулярных тиолов и разложение их на очищенной поверхности кристаллического железа при температуре ~100 К [23-25]. Однако при механохимическом активировании реакции DdSH с железом при нормальных условиях кислород не препятствует образованию $Fe(SDd)_2$ (опыт 12). Этот факт свидетельствует о том, что механизмы взаимодействия тиолов с железом в сверхвысоком вакууме и при механохимическом активировании разные.

Гексан, гептен-3, стирол и абсолютированный этанол также не препятствуют образованию $Fe(SDd)_2$ (опыты 14–17).

Стирол в присутствии DdSH не полимеризуется ни при проведении опыта, ни после его окончания, в то время как при активировании реакции чистого стирола с железом полимеризация наблюдалась [11]. Вероятно, это связано с тем, что DdSH сам является мощным ингибитором радикальных реакций [26].

Итак, показано, что ингибиторы радикальных реакций, полярные и неполярные органические растворители не влияют на образование $Fe(SDd)_2$ при механохимическом активировании реакции DdSH с железом. ТЕМПО и S₈ блокируют образование $Fe(SDd)_2$ в этой реакции.

Обнаружена ранее неизвестная механохимическая реакция DdSH с пиритом, сопровождающаяся образованием FeS, Dd_2S_2 и H_2S .

При применении высших тиолов в качестве противоизносных добавок необходимо учитывать, что образование дитиолатов железа может блокировать элементная сера и, возможно, снижать их эффективность.

Автор работы выражает благодарность сотрудникам ИНХС РАН им. А.В. Топчиева за спектральные исследования Левину И.С., Борисову Р.С. и Филатовой М.П.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Kajdas Cz., Kulczycki A., Ozimina D. // Tribol. Int. 2017. V. 10. P. 144. https://doi.org/10.1016/j.triboint.2016.08.022

том 95

№ 12

2021

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

- Forbes E.S., Reid, A.J.D. // Tribol. Trans. 1973. V. 16. № 1. P. 50. https://doi.org/10.1080/05698197308982704
- Павелко Г.Ф. // II Международная научно-техническая конференция "Износостойкость машин", Тезисы докладов (Часть I), Брянск 1996, С. 100.
- Павелко Г.Ф. // Трение и износ. 1999. Т. 20. № 4. С. 412.
- Павелко Г.Ф. // Изв. АН. Сер. химическая. 2006. № 8. С. 1383 (*Pavelko G.F.* // Russian Chemical Bulletin. International Edition. V. 55. № 8. Р. 1436. https://doi.org/10.1007/s11172-006-0436-3).
- 6. *Павелко Г.Ф.* // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 11. С. 1522 (*Pavelko G.F.* // Rus. J. of Inorganic Chemistry. 2015. V. 60. № 11. Р. 1522. DOI:). https://doi.org/10.1134/S0036023615110121
- Tannous J., de Barros Bouchet M.I., Le-Mogne T. et al. // Tribology. 2007. V. 1. № 2. P. 98. https://doi.org/10.1179/175158407x231321
- Kataby G., Prozorov T., Koltypin Yu. et al. // Langmuir. 1997. V. 13. № 23. P. 6151. https://doi.org/10.1021/la960929q
- 9. Розанцев Э.Г. Свободные иминоксильные радикалы. М.: Химия, 1970. С. 191, 192.
- Руководство по неорганическому синтезу. Редактор Г. Брауэр. Перевод с немецкого. М.: Мир, 1985. Т. 5. С. 1753.
- 11. Платэ Н.А., Прокопенко В.В., Каргин В.А. // Высокомолекуляр. соединения. 1959. Т. І. № 11. С. 1713.
- 12. Воронков М.Г. // Изв. Латв. ССР. Серия химическая. 1963. № 2. С. 236.
- 13. https://materialsdata.com/prodjd.html

- 14. http://www.icdd.com/pdf-2
- 15. *Reid E.E.* Organic Chemistry of Bivalent Sulfur. Chemical Publishing Co., Inc., 1960. V. III. P. 398.
- Аввакумов Е.Г., Болдырев В.В., Кособудский И.Д. // Изв. СО АН СССР. Серия хим. наук 1972. Вып. 4. № 9. С. 45.
- 17. Аввакумов Е.Г., Болдырев В.В., Кособудский И.Д., Павлюхин Ю.Т. // Там же. 1973. Вып. 5. № 12. С. 132.
- 18. Аввакумов Е.Г., Самарин О.И., Кулебакин В.Г. // Там же. 1981. Вып. 3. № 7. С. 29.
- 19. *Рейнгольд Б.М., Смагунов В.Н.* // Там же. 1983. Вып. 5. № 12. С. 111.
- Hu Hui-ping, Chen Qi-yuan, Yin Zhou-lan et al. // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2007. V. 17. P. 205. https://doi.org/10.1006/jssc.1998.7761
- Jiang J.Z., Larsen R.K., Lin R. et al. // J. Solid. State Chem. 1998. Vol. 138. No 1. P. 114. https://doi.org/10.1016/s1003-6326(07)60073-9
- 22. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1990. Т. 2. С. 265.
- Albert M.R., Lu J.P., Bernasek S.L. et al. // Surf. Sci. 1988. V. 206. № 5. P. 348. https://doi.org/10.1016/0039-6028(89)90575-x
- 24. Cheng L., Bocarsly A.B., Bernasek S.L. et al. // Langmuir, 1996. V. 12. № 2. P. 392. https://doi.org/10.1021/la950166r
- Batteas J.D., Rufael T.S., and Friend C.M. // Ibid. 1999.
 V. 15. № 7. P. 2391. https://doi.org/10.1021/la971313j
- Химическая энциклопедия, М.: Большая российская энциклопедия, 1995. Т. 4. С. 1139.