

УДК 544.35.03:537.311+546-328

ИЗМЕНЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ ВЫСОКОВАНАДИЕВЫХ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ В РЕДОКС-ПРОЦЕССАХ

© 2019 г. Ю. А. Родикова^а, Е. Г. Жижина^{а, *}^аФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, просп. акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: zhizh@catalysis.ru

Поступила в редакцию 19.02.2019 г.

После доработки 16.04.2019 г.

Принята к публикации 17.04.2019 г.

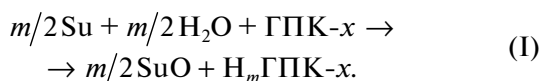
Впервые определены изменения значений удельной электропроводности (χ) растворов высокованадиевых Мо–V–P-гетерополикислот (ГПК-х) в редокс-процессах на примере раствора ГПК-7 брутто-состава $\text{H}_{10}\text{P}_3\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{84}$, являющегося высокоэффективным катализатором процессов окисления. Найдены зависимости χ от [ГПК-7] при разных температурах и степенях восстановления m , а также зависимость χ от m . Показана связь χ с равновесным составом раствора ГПК-7. Подтверждено, что регенерированные растворы ГПК-7 полностью восстанавливают свою электропроводность, как и другие физико-химические свойства (редокс-потенциал E , плотность, вязкость, pH), доказывая тем самым высокую устойчивость в качестве гомогенных катализаторов окислительных процессов.

Ключевые слова: удельная электропроводность, высокованадиевые гетерополикислоты, гомогенные катализаторы окисления

DOI: 10.1134/S0453881119050083

ВВЕДЕНИЕ

Растворы Мо–V–P-гетерополикислот (ГПК-х, где x – число атомов V в составе ГПК-х) являются высокоэффективными катализаторами различных окислительных реакций [1–8], протекающих в соответствии с уравнением (I):

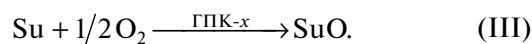


Для катализа очень важно, что растворы ГПК-х обладают свойством обратимой окисляемости, т.е. их восстановленные формы ($\text{H}_m \text{ГПК-}x$, где m – степень восстановления ГПК-х, равная числу принятых электронов или числу ионов V^{IV}) способны окисляться молекулярным кислородом с регенерацией исходной (окисленной) формы ГПК-х по реакции (II):



Поэтому в присутствии растворов ГПК-х появляется возможность замкнуть каталитический цикл двухстадийной реакции (III) окисления субстрата Su кислородом, в которой обратимо дей-

ствующий окислитель (ГПК-х) выступает в роли катализатора:



Регенерированный раствор ГПК-х может быть вновь использован в целевой реакции (I) на втором и последующих циклах, включающих реакции (I) + (II). Следует отметить, что в растворах ГПК-х только атомы ванадия принимают участие в редокс-превращениях $\text{V}^{\text{V}} \rightleftharpoons \text{V}^{\text{IV}}$.

При двухстадийном режиме проведения реакции (III) наиболее эффективными катализаторами окислительных процессов оказались *модифицированные* высокованадиевые растворы ГПК-х некеггиновских составов ($\text{H}_a \text{P}_z \text{Mo}_y \text{V}_x \text{O}_b$, где $x \geq 6$; $z = 2-4$; $y = 12-18$), в которых общая концентрация ванадия может достигать 2.5 М. Это значение в несколько раз больше предельных концентраций ванадия в растворах кеггиновских ГПК-х ($\text{H}_{3+x} \text{P} \text{Mo}_{12-x} \text{V}_x \text{O}_{40}$), что обеспечивает высокую окислительную емкость модифицированных растворов. Способы синтеза модифицированных растворов ГПК-х описаны нами в [9, 10].

Модифицированные растворы ГПК-х обладают высокой стабильностью, сохраняя свою гомогенность вплоть до 180°C (при регенерации) и обеспечивая большой срок жизни катализаторов на их основе [11].

¹ **Сокращения:** χ – удельная электропроводность; ГПК-х – Мо–V–P-гетерополикислота; m – степень восстановления; Su – субстрат; ρ – плотность; η – вязкость раствора; E – редокс-потенциал; σ – постоянная ячейки; R – сопротивление; ГПА – ГП-анион.

Установлено, что в ходе редокс-процесса (III), протекающего в режиме нестационарного катализа, все физико-химические свойства раствора катализатора непрерывно изменяются. На стадии (I) возрастают рН, плотность (ρ) и вязкость (η) раствора, а значение редокс-потенциала E снижается [12]. Однако в ходе регенерации по реакции (II) все эти свойства возвращаются к исходным значениям: рН, ρ и η уменьшаются, а E увеличивается. В этой связи при проектировании опытных и промышленных установок для редокс-процессов с использованием растворов ГПК-х (например, для пилотной установки синтеза метилэтилкетона [13]) очень важно знать, каким образом по ходу процесса изменяются перечисленные физико-химические свойства этих растворов. Большое значение имеет и информация об изменении удельной электропроводности (χ) высокованадиевых растворов ГПК-х. К наиболее часто используемым нами растворам ГПК-х относится раствор брутто-состава $\text{H}_{10}\text{P}_3\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{84}$ (ГПК-7). Поскольку в литературе отсутствуют сведения об удельной электропроводности высокованадиевых растворов ГПК-х, в настоящей работе на примере ГПК-7 мы впервые продемонстрировали, как изменяется χ такого раствора в ходе редокс-превращений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез раствора ГПК-7

Использованный в работе 0.25 М водный раствор ГПК-7 брутто-состава $\text{H}_{10}\text{P}_3\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{84}$ синтезировали из V_2O_5 , H_3PO_4 , MoO_3 и H_2O_2 по разработанной нами методике [9]. В начале синтеза V_2O_5 растворяли в охлажденном (4–5°C) и разбавленном растворе H_2O_2 . Образовавшиеся пероксиванадиевые соединения самопроизвольно разлагались, образуя разбавленный раствор $\text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$, который сразу же стабилизировали добавлением избытка H_3PO_4 . Полученный раствор дробно добавляли к постепенно упариваемой суспензии ($\text{MoO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$). В итоге получали гомогенный 0.25 М раствор ГПК-7.

Методика экспериментов

Для проведения исследований электропроводности брали 120 мл 0.25 М раствора ГПК-7. Из них 60 мл восстановили добавкой 2.49 мл 9.8 М раствора N_2H_4 при перемешивании раствора магнитной мешалкой и нагревании до 70–80°C с последующим охлаждением до комнатной температуры. Таким образом, перед началом измерений имели по 60 мл окисленного ($m = 0.4$) и восстановленного ($m = 6.6$) растворов ГПК-7, что давало возможность комбинировать их для получения растворов с нужными промежуточными значениями

m . Например, при соотношении $V_{0.4} : V_{6.6} = 1 : 1$ получен раствор с $m = 3.5$, при соотношении 1.95 : 1 – раствор с $m = 2.5$, а при соотношении 4.62 : 1 – раствор с $m = 1.5$.

В ходе исследований среднее значение $m = [\text{V}^{\text{IV}}]/[\text{ГПК-7}]$ определяли по величине редокс-потенциала E раствора ГПК-7 [12], либо титрованием раствором KMnO_4 в присутствии H_3PO_4 .

Измерение удельной электропроводности растворов ГПК-7

Измерения электропроводности растворов ГПК-7 проводили с использованием настольного кондуктометра переменного тока Анион 4120 (“Аналитпромприбор”, Россия), имеющего один кондуктометрический и один температурный канал. В кондуктометре используется четырехэлектродная ячейка Кольрауша. Прибор состоит из основного блока с жидкокристаллическим дисплеем и выносного датчика, который опускают в исследуемый раствор. Используют переменный ток с частотой 1–10 кГц. Для контроля применимости заводской калибровки прибора измеряли χ стандартных растворов KCl (0.1 и 0.01 N) при 25°C. Введения поправочного коэффициента не потребовалось.

Результаты измерений представлены в величинах удельной электропроводности χ (сименс м^{-1}). Режим автоматической температурной компенсации для приведения результатов измерений к заданной температуре и специальное схемное решение датчика позволили быстро получать характерные для кондуктометрии характеристики растворов. Погрешность измерения удельной электропроводности не превышала $\pm 2\%$, погрешность измерения температуры составила $\pm 0.3^\circ\text{C}$.

Кроме того, для ряда растворов ГПК-7 измененные на кондуктометре Анион 4120 значения χ были сравнены с аналогичными значениями, полученными с использованием реохордного моста Р-38 (ООО “Западприбор”, Россия), широко используемого в практике и представляющего собой четырехплечевой уравновешенный мост со ступенчато регулируемым плечом сравнения и плавно регулируемым отношением плеч. Прибор питается от сети переменного тока с частотой 50–500 Гц с напряжением 127 или 220 В через трансформатор, включенный в схему моста. Измеряемое сопротивление может изменяться в интервале 0.3–30000 Ом. Прибор содержит гальванометр типа М314, который служит нуль индикатором. Ошибка измерений составляет $\pm 2.5\%$. В основе проведенных измерений лежит зависимость: $\sigma = R\chi$, где σ – постоянная ячейки, R – измеренное значение сопротивления, Ом,

Таблица 1. Зависимость удельной электропроводности χ растворов ГПК-7 ($\text{H}_{10}\text{P}_3\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{84}$) от их концентрации при 25 и 60°C и разных значениях m

0.25 М		0.125 М		0.062 М		0.031 М	
R , Ом	χ , сименс м ⁻¹	R , Ом	χ , сименс м ⁻¹	R , Ом	χ , сименс м ⁻¹	R , Ом	χ , сименс м ⁻¹
25°C, окисленные растворы ($m = 0.4$, $E = 1.11$ В*)							
3.5	17.66	4.3	14.37	5.9	10.47	7.0	8.83
60°C, окисленные растворы ($m = 0.4$)							
0.05	1236.0	0.4	154.5	2.4	25.75	4.6	13.43
25°C, восстановленные растворы ($m = 6.6$, $E_{\text{восст.}} = 0.715$ В*)							
19.0	3.25	17.3	3.57	25.1	2.46	42.7	1.45
60°C, восстановленные растворы ($m = 6.6$)							
7.3	8.47	7.0	8.83	11.1	5.57	18.4	3.36
60°C, восстановленные растворы ($m = 3.5$)							
2.3	26.87	Не измеряли					
60°C, восстановленные растворы ($m = 1.5$)							
0.15	412	Не измеряли					

Примечание. Измерения проведены с использованием реохордного моста Р-38; постоянная ячейки $\sigma = 0.618$ см⁻¹.

* Значения E растворов ГПК-7 при 25°C для $m = 0.4$ и $m = 6.6$ взяты из нашей статьи [13] для того, чтобы показать, насколько редокс-потенциал раствора ГПК-7 снижается при глубоком (на 94%) восстановлении.

χ — удельная электропроводность раствора электролита, [Ом⁻¹ м⁻¹] = сименс м⁻¹.

При измерении χ с использованием реохордного моста Р-38 сначала определили постоянную ячейки σ , зависящую только от ее геометрии, используя два стандартных раствора КСl (0.01 и 0.1 N) с известной электропроводностью: $\chi_{0.01} = 0.001411$ Ом⁻¹ см⁻¹, а $\chi_{0.1} = 0.01289$ Ом⁻¹ см⁻¹ при температуре 25°C. В результате измерений значений R для каждого из растворов КСl было получено свое значение каппа: $\sigma_{0.01} = 0.001411 \times 437.0 = 0.617$ см⁻¹ и $\sigma_{0.1} = 0.01289 \times 48.0 = 0.619$ см⁻¹. В итоге было определено среднее значение постоянной ячейки: $\sigma = 0.618$ см⁻¹. Далее, измеряя сопротивление R растворов ГПК-7 разных концентраций и разных степеней восстановления m , находили их χ — удельную электропроводность (в Ом⁻¹ м⁻¹ или сименс м⁻¹) по формуле: $\chi = \sigma/R$.

Полученные на двух разных приборах значения χ растворов ГПК-7 хорошо совпали в пределах ошибки измерений, поэтому при построении графиков были использованы обобщенные данные.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Значения удельной электропроводности (χ) растворов ГПК-7 были определены при разных степенях восстановления m и двух температурах (25 и 60°C). Для примера в табл. 1 представлены результаты экспериментов по изучению электропроводности растворов ГПК-7 с использованием реохордного моста Р-38.

Как указано в экспериментальной части, для предотвращения ошибок эксперимента, связанных с неточностью приготовления растворов ГПК-7, все данные об электропроводности при различных значениях m получены на основе одного и того же 0.25 М раствора ГПК-7. Путем смешения в заданных соотношениях исходной (окисленной) части этого раствора ($m = 0.4$) с сильно восстановленной ($m = 6.6$ при максимальном значении $m = 7$) можно было быстро приготовить растворы с промежуточными значениями m . Этот прием прост и удобен для проведения экспериментов такого рода, поскольку хорошо известно, что в водных растворах высокованадиевых ГПК-х равновесия диспропорционирования по степени восстановления ГП-аниона (ГПА) устанавливаются быстро, за несколько минут [9, 11].

В растворах кислот ионы H^+ присутствуют в значительном количестве. Они обладают аномально высокой подвижностью [14], поэтому удельная электропроводность водных растворов ГПК-7, являющихся сильными брэнстедовскими кислотами, достаточно высока.

Из полученных нами данных следует, что в исходных окисленных растворах при температуре 25°C значение χ с увеличением концентрации ГПК-7 постепенно возрастает (рис. 1, кривая 1). Эта же зависимость для наглядности обсуждения приведена в другом масштабе на рис 2 (кривая 1). Линейный рост χ с повышением концентрации ГПК-7 в разбавленных растворах (0.03–0.1 М) согласуется с увеличением количества носителей зарядов (ионов), характерным как для сильных,

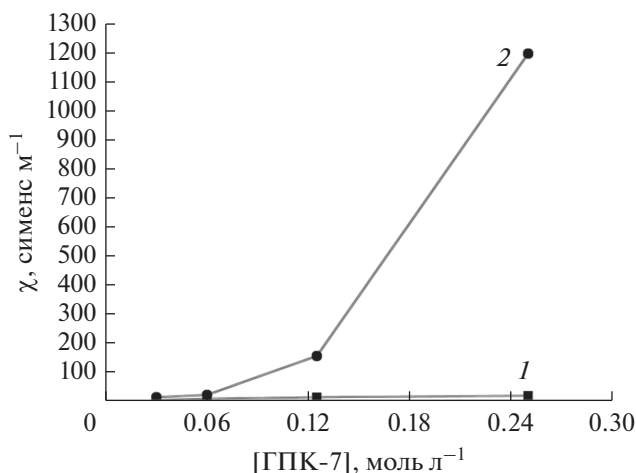


Рис. 1. Удельная электропроводность окисленных ($m = 0.4$) растворов ГПК-7 в зависимости от концентрации при 25 (1) и 60°C (2).

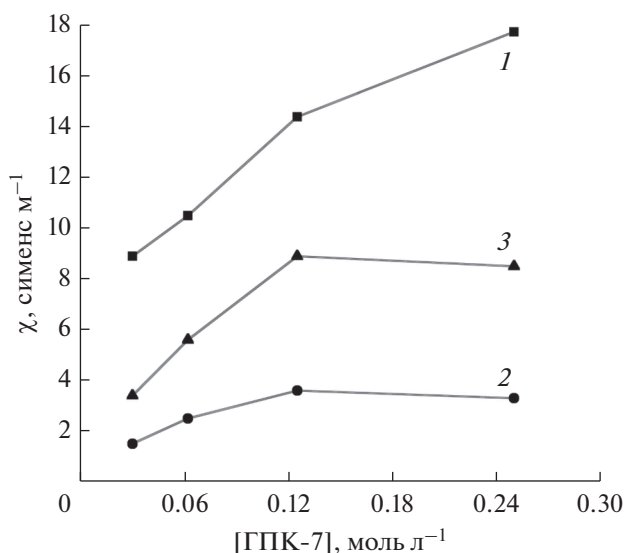
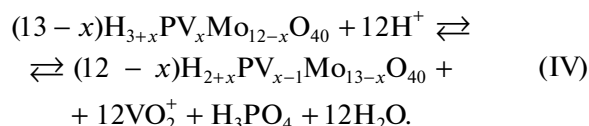


Рис. 2. Удельная электропроводность растворов ГПК-7 в зависимости от их концентрации при разных температурах и степенях восстановления: $m = 0.4$, $T = 25^\circ\text{C}$ (1); $m = 6.6$, $T = 25^\circ\text{C}$ (2); $m = 6.6$, $T = 60^\circ\text{C}$ (3).

так и для слабых электролитов. Однако в более концентрированных растворах (0.1–0.25 М) этот рост замедляется.

При повышении температуры до 60°C картина принципиально меняется: χ очень резко возрастает при переходе к концентрированным растворам ГПК-7 (рис. 1, кривая 2). Эти данные согласуются с тем, что электропроводность растворов увеличивается с температурой вследствие снижения степени сольватации ионов и вязкости растворителя [14]. Кроме того, наблюдаемое явление непосредственно связано с изменением под действием температуры сложного равновесного состава

растворов высокованадиевых Мо–V–P–ГПК- x [15–19], в которых имеют место равновесия кислотной диссоциации, равновесия отщепления оксокатионов ванадия от ГПА под действием H^+ -ионов, а также реакции диспропорционирования ГПА по количеству атомов ванадия и по степени восстановления m , т.е. по числу ионов V^{IV} в ГПА. В таких сложных растворах с повышением температуры многочисленные равновесия диссоциации смещаются вправо. Ключевым, наиболее важным для окислительного катализа, из вышеперечисленного является *равновесие деструктивной диссоциации* ГПА под действием собственных протонов с отщеплением оксокатионов ванадия – главных окисляющих частиц в растворах ГПК- x . Так, невосстановленные молекулы ГПК- x с $x \geq 2$ под влиянием H^+ -ионов претерпевают обратимую диссоциацию с отщеплением катионов VO_2^+ и образованием ГПК- $(x - 1)$ с меньшим числом атомов ванадия по уравнению (IV) [16–18]:



Полностью восстановленные ГПК- x диссоциируют в кислой среде с отщеплением катионов VO^{2+} , а в частично восстановленных растворах будут присутствовать оба катиона ванадия, концентрация которых с ростом температуры увеличивается. Однако наиболее значительно с повышением температуры усиливается кислотная диссоциация, в ходе которой возрастает концентрация наиболее подвижных частиц (катионов H^+), ответственных за проводимость растворов ГПК- x .

В восстановленных растворах (при $m = 6.6$) с ростом концентрации ГПК-7 зависимость χ при 25°C проходит через пологий максимум (рис. 2, кривая 2), который становится более выраженным при повышении температуры до 60°C (рис. 2, кривая 3). Сравнивая кривые 1 и 2 на рис. 2, полученные при 25°C, можно оценить, что значения χ для окисленного 0.25 М раствора в среднем в 4–5.8 раз выше, чем для аналогичного восстановленного раствора с $m = 6.6$. В то же время видно, что рост температуры с 25 до 60°C увеличивает значение χ одного и того же восстановленного раствора ГПК-7 ($m = 6.6$) примерно в 2.5 раза (рис. 2, кривые 2 и 3). Таким образом, полученные результаты показали, что в сильно восстановленном растворе изменение χ с повышением температуры много меньше, чем в окисленном растворе (рис. 1). Эти данные хорошо согласуются с тем, что в восстановленных растворах, где проводимость обеспечивается катионами H^+ и VO^{2+} , концентрация H^+ -ионов значительно снижена за счет протонирования восстановлен-

ного ГП-аниона (H_m ГПК-х), образующегося в редокс-реакции при окислении субстрата Su раствором ГПК-х по уравнению (I). Это подтверждается тем, что значения pH растворов ГПК-х при восстановлении возрастают [12].

Что касается пологого максимума зависимости χ от концентрации ГПК-7, наблюдаемого в сильно восстановленных растворах (рис. 2, кривые 2, 3), то при концентрации выше 0.15 М расстояние между ионами становится настолько малым, что на них начинает действовать сила межмолекулярного взаимодействия, снижающая скорость движения ионов и приводящая к уменьшению χ . Движущиеся в электрическом поле H^+ -ионы испытывают тормозящее действие как со стороны молекул растворителя (H_2O), так и со стороны противоположно заряженных ГП-анионов, окруженных утолщенной (за счет протонирования) сольватной оболочкой из протонов и воды. В результате этого *высококонтрированный* восстановленный раствор ГПК-7 оказывает заметное сопротивление прохождению электрического тока по сравнению с окисленным раствором (рис. 2, кривая 1).

Также представляет интерес зависимость χ от степени восстановления 0.25 М ГПК-7 (рис. 3). Данные для нее получены при 60°C, когда абсолютные значения χ выше, чем при комнатной температуре, поэтому зависимость получилась более выраженной. Можно видеть, насколько быстро χ падает с ростом m (более чем на 2 порядка). Эти результаты хорошо согласуются с найденными нами ранее зависимостями вязкости растворов ГПК-7 от степени их восстановления m [12]. Установлено, что вязкость всех растворов Мо-V-P-ГПК-х, как и раствора ГПК-7 в частности, существенно возрастает с ростом m , наблюдаемая же проводимость растворов при этом закономерно падает. Как сказано выше, при восстановлении раствора ГПК-7 по уравнению (I) концентрация H^+ -ионов уменьшается за счет протонирования восстановленных ГПА [12]. Таким образом, концентрация наиболее подвижных частиц (H^+) в растворе резко сокращается, а размеры и без того малоподвижных ГПА увеличиваются за счет утолщения сольватной оболочки, что приводит к снижению χ .

Полное восстановление физико-химических свойств растворов ГПК-х (pH, ρ , η , E) в ходе многоцикловых редокс-процессов (III) [12] может говорить об их устойчивости в качестве гомогенных катализаторов. По логике вещей, электропроводность растворов ГПК-х, меняющаяся в ходе реакций (I) и (II), также должна полностью восстанавливаться от цикла к циклу.

Для оценки восстановления электропроводности раствора ГПК-7 после регенерации был проведен следующий опыт. По окончании изме-

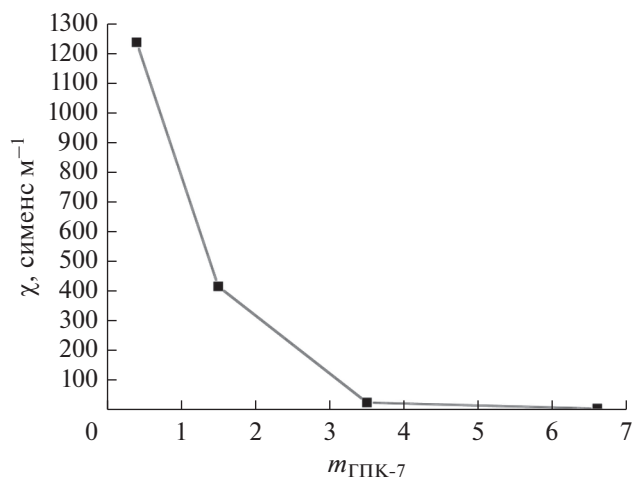


Рис. 3. Зависимость χ от степени восстановления m при 60°C для 0.25 М раствора ГПК-7.

рений значений χ восстановленный 0.25 М раствор ГПК-7 ($m = 6.6$, $E_{\text{восст}} = 0.715$ В) был регенерирован кислородом при температуре 160°C в течение 15 мин по методике, описанной в [20]. В итоге редокс-потенциал регенерированного раствора ГПК-7 достиг значения $E = 1.09$ В. Эту величину следует сопоставить с данными табл. 1, из которых следует, что исходный окисленный раствор имел $E = 1.11$ В. Таким образом, степень восстановления регенерированного раствора ГПК-7, напрямую связанная с E [12], также практически достигла первоначального значения ($m_{\text{рег}} = 0.42$, $m_{\text{исх}} = 0.40$). Далее для сравнения была определена удельная электропроводность регенерированного 0.25 М раствора ГПК-7 при 25°C: значение χ оказалось равным 17.52 сименс m^{-1} , что практически совпадает с величиной χ для исходного раствора (17.66 сименс m^{-1}) с точностью до значения m . Следовательно, полное восстановление электропроводности растворов ГПК-х после их регенерации можно считать доказанным на примере ГПК-7.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе на примере раствора ГПК-7 брутто-состава $H_{10}P_3Mo_{18}V_7O_{84}$ впервые определены изменения удельной электропроводности (χ) высокованадиевых растворов Мо-V-P-ГПК-х в ходе двухстадийных редокс-процессов. Найденны зависимости χ от [ГПК-7] при разных температурах и степенях восстановления m , а также зависимость χ от m . Показана связь χ с равновесным составом раствора ГПК-7.

В результате проведенного исследования на примере ГПК-7 было четко доказано, что при регенерации растворов ГПК-х восстанавливаются

все физико-химические свойства, в том числе и их электропроводность. Это говорит о стабильности гомогенных катализаторов на основе модифицированных высокованадиевых ГПК-х и перспективности их практического использования в многоцикловых редокс-процессах (III).

Новые результаты подтвердили правильность нашего понимания поведения растворов ГПК-х в двухстадийных редокс-процессах.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект № АААА-А17-117041710081-1).

Финансовая поддержка работе была также оказана РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00073.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hill C.L., Prosser-McCartha C.M. // *Coord. Chem. Revs.* 1995. V. 143. P. 407.
2. Kozhevnikov I.V. // *Chem. Rev.* 1998. V. 98. P. 171.
3. Жижина Е.Г., Одяков В.Ф., Симонова М.В. // *Кинетика и катализ.* 2008. Т. 49. С. 816.
4. Neumann R. // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. P. 3594.
5. Mizuno N., Kamata K. // *Coord. Chem. Revs.* 2011. V. 255. P. 2358.
6. Zhizhina E.G., Odyakov V.F. // *ChemCatChem.* 2012. V. 9. P. 1405.
7. Kozhevnikov I.V. *Catalysis by Polyoxometalates.* John Wiley & Sons. Chichester, 2002. P. 175.
8. Khenkin A.M., Shimon L.J.W. and Neumann R. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2001. № 4. P. 789.
9. Odyakov V.F., Zhizhina E.G., Rodikova Yu.A., Gogin L.L. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 2015. № 22. P. 3618.
10. Odyakov V.F., Zhizhina E.G., Maksimovskaya R.I. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2008. V. 342. P. 126.
11. Zhizhina E.G., Odyakov V.F. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2009. V. 98. № 1. P. 51.
12. Zhizhina E.G., Odyakov V.F. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2009. V. 358. № 2. P. 254.
13. Матвеев К.И., Жижина Е.Г., Одяков В.Ф., Пармон В.Н. // *Катализ в промышленности.* 2014. № 3. С. 32.
14. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. *Электрохимия.* М.: Высшая школа, 2015. С. 672.
15. Холдеева О.А., Максимовская Р.И. // *Журн. неорганической химии.* 1992. Т. 37. № 6. С. 1349.
16. Демушева Л.Г., Юрченко Э.Н., Ткачев С.В. // *Координационная химия.* 1983. Т. 9. № 9. С. 1220.
17. Souchay P., Chauveau F., Courtin P. // *Bull. Soc. Chim. France.* 1968. № 6. P. 2384.
18. Демушева Л.Г., Юрченко Э.Н. // *Координационная химия.* 1982. Т. 8. № 7. С. 948.
19. Демушева Л.Г., Юрченко Э.Н. // *Координационная химия.* 1990. Т. 16. № 7. С. 930.
20. Zhizhina E.G., Odyakov V.F. // *Int. J. Chem. Kinet.* 2014. V. 46. № 9. P. 567.