

УДК 546.650

## ПОИСК ПУТЕЙ ПОЛУЧЕНИЯ ОДНОВАЛЕНТНОГО ТУЛИЯ

© 2022 г. А. А. Фагин<sup>1</sup>, С. Ю. Бухвалова<sup>1</sup>, М. Н. Бочкарев<sup>1</sup> \*<sup>1</sup>Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

\*e-mail: mboch@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 14.04.2022 г.

После доработки 04.05.2022 г.

Принята к публикации 12.05.2022 г.

Для определения присутствия одновалентного тулия в продуктах реакций использовали измерения эффективного магнитного момента ( $\mu_{\text{эфф}}$ ) полученных твердых смесей. Установлено, что калий не реагирует с диодидом тулия  $\text{TmI}_2$  при нагревании до  $680^\circ\text{C}$ . В тех же условиях легко протекает обратная реакция тулия с  $\text{KI}$ , приводящая к выделению металлического калия и образованию смеси иодидов тулия  $\text{TmI}_x$  ( $x = 1, 2$ ). Для продукта, полученного после нагревания  $\text{Tm}$  и  $\text{KI}$  в течение 1 ч,  $\mu_{\text{эфф}}$  соответствует смеси  $\text{Tm}$  (металл) 70%,  $\text{TmI}_2$  20% и  $\text{TmI}$  10%. Восстановление  $\text{TmI}_2$  до  $\text{TmI}$  реализовано в реакциях с  $\text{NdI}_2$ . Для смеси иодидов, полученной при  $700^\circ\text{C}$ , значение  $\mu_{\text{эфф}}$  ( $3.2 \mu_B$ ) соответствует содержанию  $\text{Tm}$  (металл) 10%,  $\text{TmI}_2$  1%,  $\text{TmI}$  44%,  $\text{NdI}_3$  44%  $\text{NdI}_2$  1%. Выделить из полученных смесей иодид  $\text{TmI}$  не удалось. Однако присутствие в продуктах высоко активных частиц подтверждается реакцией тетрагидрофурана с продуктом реакции тулия с иодидом калия. Реакция, протекающая при комнатной температуре, сопровождается выделением водорода и образованием не идентифицированных производных расщепленного ТГФ. Исходные вещества ( $\text{Tm}$ ,  $\text{KI}$ ) и возможные продукты ( $\text{TmI}_2$ ,  $\text{TmI}_3$  и металлический  $\text{K}$ ), кроме  $\text{TmI}$ , в принятых условиях с ТГФ не взаимодействуют.

**Ключевые слова:** одновалентный тулий, диодид тулия, диодид неодима, реакции восстановления, магнитный момент, устойчивость, реакционная способность

DOI: 10.31857/S0132344X22110044

Как известно, подавляющее большинство неорганических, органических и координационных соединений лантаноидов содержат трехвалентный катион  $\text{Ln}^{3+}$ . Неустойчивые четырехвалентные производные получены для  $\text{Ce}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Tb}$  [1–5]. Комплексы с катионом  $\text{Ln}^{2+}$ , имеющим конфигурацию  $4f^n s^0 d^0$ , синтезированы для  $\text{Eu}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Yb}$ ,  $\text{Tm}$ ,  $\text{Dy}$  и  $\text{Nd}$  [6–11]. Их устойчивость понижается при переходе от  $\text{Eu}$  к  $\text{Nd}$ . Относительно стабильные соединения с двухвалентными катионами конфигурации  $4f^n - 1 s^0 d^1$ , содержащие в молекуле атом щелочного металла, получены для  $\text{Ce}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Tb}$ ,  $\text{Ho}$ ,  $\text{Er}$  и  $\text{Lu}$  [12, 13], а также  $\text{Nd}$  и  $\text{Dy}$  [14], которые могут существовать и в  $4f^n d^0$ , и в  $4f^n - 1 d^1$  конфигурациях в зависимости от способа синтеза комплекса. Загадочными остаются одновалентные лантаноиды. Подтвержденные данные о синтезе и свойствах соединений с катионом  $\text{Ln}^{1+}$  в литературе практически отсутствуют. Образование катионов одновалентного самария предполагается при  $\gamma$ -облучении при 77 К дихлорида  $\text{SmCl}_2$ , допированного в матрицу  $\text{NaCl}$  [15]. Основанием для предположения является появление в спектре поглощения вещества после облучения полосы при 545 нм, отнесенной авторами к переходу

$4f^6 6s^1 \rightarrow 4f^5 6s^2$  на катионе  $\text{Sm}^+$ , и одновременное уменьшение интенсивности полос двухвалентного самария. Спектры лазерного возбуждения флуоресценции, регистрируемой в реакциях металлического иттербия с алкилгалогенидами  $\text{RX}$  ( $\text{X} = \text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ) соответствуют, как полагают авторы работы [16], молекулам одновалентных галогенидов  $\text{YbX}$ . Сообщается, что при сжигании триодидов  $\text{LnI}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Dy}$ ,  $\text{Ho}$ ,  $\text{Tm}$ ) в плазме электрической дуги образуются моноиодиды лантаноидов, генерирующие излучение различной интенсивности в области 400–700 нм [17, 18]. Спектр излучения отнесен к молекулам  $\text{LnI}$ . Несмотря на отсутствие прогресса в области одновалентных лантаноидов, это направление в химии субвалентных производных редкоземельных металлов остается привлекательным для исследователей как заманчивая и труднодостижимая цель фундаментальных исследований. В пользу реальности решения проблемы, кроме приведенных выше данных, говорит подобие электронной конфигурации ионов  $\text{Ln}^+$  некоторых лантаноидов конфигурациям устойчивых двух и трехвалентных катионов других лантаноидов. В частности, конфигурации

$\text{Sm}^+$  ( $4f^7$ ) и  $\text{Tm}^+$  ( $4f^{14}$ ) соответствуют конфигурациям стабильных ионов  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{2+}$ .

Одной из наибольших трудностей при получении производных одновалентных лантаноидов является подтверждение валентного состояния металла. Применяющиеся с этой целью спектральные методы, рентгенофазовый анализ или сокристаллизация продуктов с неорганическими веществами с известными параметрами решетки [19, 20] технически сложны и не дают однозначного ответа. Достоверное заключение о валентном состоянии лантаноида в продукте позволяет дать рентгеноструктурный анализ, однако непременным условием в этом случае является получение вещества в виде монокристалла, что для крайне неустойчивых производных одновалентных лантаноидов представляется технически очень трудным. В настоящей работе для идентификации одновалентных ионов самария и тулия мы использовали измерение эффективного магнитного момента ( $\mu_{\text{эфф}}$ ) полученных веществ. По сравнению с другими методами использованный способ технически проще в исполнении и, что более существенно, в случае самария и особенно тулия позволяет надежно и быстро определить присутствие в образце ионов  $\text{Sm}^+$  и  $\text{Tm}^+$ , поскольку их ожидаемые магнитные моменты при конфигурации  $\text{Sm } 4f^7$  ( $8.0 \mu_B$ ) и  $\text{Tm } 4f^{14}$  ( $0.0 \mu_B$ ) резко отличаются от моментов всех других ионов соответствующего металла. Следует отметить, что ионы  $\text{Sm}^+$  и  $\text{Tm}^+$ , кроме приведенных конфигураций, могут иметь форму  $4f^6s^1$  и  $4f^{13}s^1$ . В этом случае магнитные измерения менее показательны. Но образование таких ионов менее вероятно, что показало данное исследование. Третий вариант существования катионов  $\text{Sm}^+$  и  $\text{Tm}^+$  — металлоподобные неорганические фазы, где электроны восстановленного металла обобщаются, образуя зону проводимости. Подобные системы известны для галогенидов трехвалентных лантаноидов состава  $\text{LnX}_2$  [21, 22]. Трехвалентное состояние металла в таких веществах отражается формулой  $(\text{Ln}^{3+})(e^-)(\text{X}^-)_2$ . Магнитные измерения в этом случае будут так же показательны, как для других смесей с трехвалентным компонентом. Преимуществом использования магнитометрии для идентификации одновалентных продуктов является также аддитивность магнитной восприимчивости, что позволяет проводить вычисление, с незначительной ошибкой, содержания одновалентного металла даже в смеси с другими парамагнитными катионами. Поскольку различия магнитных свойств  $\text{Sm}^+$  и других ионов самария существенно меньше, чем различия в ряду ионов тулия, исследование ограничено поиском способов получения моноиодида  $\text{TmI}$ .

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакции проводили в вакуумированных запаянных ампулах из пирексового стекла. В реакци-

ях использовали опилки  $\text{Tm}$  (22–40 меш) и  $\text{KI}$  (98%) (Aldrich). Диiodиды  $\text{TmI}_2$  и  $\text{NdI}_2$  получали из опилок соответствующего металла и иода по ранее разработанному методу [9]. Поскольку по условиям синтеза диiodидов в реакциях применяется избыток металла, образцы  $\text{TmI}_2$  содержали 30 вес. % металлического  $\text{Tm}$ , который, в отличие от  $\text{Nd}$ , не удается отделить от целевого  $\text{TmI}_2$ . Измерение магнитных моментов выполняли при комнатной температуре на ранее сконструированном приборе с использованием метода сравнения с известными образцами, как описано ранее [23]. В основу методики положен метод Фарадея. Чувствительным элементом является поплавков с держателем для образца, изготовленный из диамагнитного стекла, погруженный в сосуд с этиловым спиртом. Относительная ошибка измерений не превышает 5%. Анализ ГЖХ проводили на газовом хроматографе “Цвет 800” с детектором по теплопроводности. Масс-спектрометрический анализ выполняли на хроматомакс-спектрометре Trace GC Ultra/Polaris Q. Для получения препаративного количества продуктов синтеза проводили в ампулах объемом 2–3 мл. Для нагревания образцов использовали трубчатую печь Nabertherm.

**Реакция  $\text{TmI}_2$  с калием.** Диiodид  $\text{TmI}_2$  (7.5 мг, 0.017 ммоль) и металлический калий (3 мг, 0.075 ммоль) помещали в ампулу объемом 0.5 мл, вакуумировали, запаивали и образец использовали для измерения магнитного момента. Для тулия в образце  $\mu_{\text{эфф}}$  найден равным  $5.6 \mu_B$ . Образец нагревали 2 ч при  $680^\circ\text{C}$  и после охлаждения до комнатной температуры вновь измеряли  $\mu_{\text{эфф}}$ . Установлено, что момент не изменился.

**Реакция  $\text{Tm}$  с иодидом калия.** Опилки тулия (5.5 мг, 0.0296 ммоль) и порошок  $\text{KI}$  (2.4 мг, 0.014 ммоль) помещали в ампулу, как описано в предыдущем опыте, ампулу запаивали, смесь перемешивали встряхиванием и определили  $\mu_{\text{эфф}}$  в расчете на взятый тулий ( $7.5 \mu_B$ ). Образец нагревали 2 ч при  $680^\circ\text{C}$ , при этом цвет смеси изменялся на темно-коричневый и на свободных стенках ампулы наблюдалось образование капель возогнавшегося калия. Образец помещали в прибор для измерения магнитного момента. Найден  $\mu_{\text{эфф}}$  равным  $6.6 \mu_B$ .

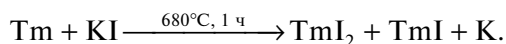
**Реакция  $\text{TmI}_2$  с  $\text{NdI}_2$ .** В ампулу для измерения магнитного момента помещали 5.0 мг (0.012 ммоль)  $\text{TmI}_2$  и 4.7 мг (0.012 ммоль)  $\text{NdI}_2$ , ампулу запаивали, смесь тщательно перемешивали встряхиванием и измерили магнитный момент ( $4.6 \mu_B$ ) в расчете на усредненную атомную массу  $\text{Tm}$  и  $\text{Nd}$ . После нагревания образца при  $400^\circ\text{C}$  в течение 30 мин магнитный момент не изменился. При повышении температуры до  $650^\circ\text{C}$  отмечено понижение магнитного момента. Образец нагревали 30 мин при  $680^\circ\text{C}$ , для образовавшегося темно-серого мелкокристаллического порошка  $\mu_{\text{эфф}} = 3.1 \mu_B$ , дальнейшее нагревание приводит к его повышению.

**Реакция Tm и Nd с иодом.** В ампулу помещали опилки тулия (225 мг, 1.33 ммоль), неодима (192 мг, 1.33 ммоль) и I<sub>2</sub> (676 мг, 2.66 ммоль). Ампулу запаивали, смесь тщательно перемешивали встряхиванием. Образец нагревали до ~700°C (наблюдалось кратковременное воспламенение смеси). По окончании реакции образец нагревали в печи при 680°C в течение 2 ч, охлаждали до комнатной температуры и измерили  $\mu_{эфф}$  (4.4  $\mu_B$ ) в расчете на усредненную атомную массу Tm и Nd, взятых в реакцию.

**Реакция Tm и La с иодом.** Образец, содержащий 9.1 мг опилок тулия, 14.4 мг опилок лантана и 7.0 мг I<sub>2</sub>, приготавливали так же, как при реакции TmI<sub>2</sub> с NdI<sub>2</sub>. Определили  $\mu_{эфф}$  (7.6  $\mu_B$ ) смеси при комнатной температуре в расчете на взятый в реакцию Tm. Образец нагревали до воспламенения смеси (~700°C) и после окончания экзотермической фазы смесь нагревали при 680°C в течение 2 ч. Образец охлаждали и вновь определили  $\mu_{эфф}$  (5.5  $\mu_B$ ) в расчете на взятый в реакцию Tm.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

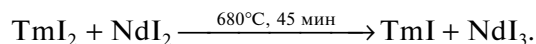
Поскольку восстановительный потенциал калия (–2.9 В) выше, чем тулия (–2.3 В), ожидалось, что прямая реакция TmI<sub>2</sub> с калием приведет к образованию целевого TmI. Однако эксперимент показал, что нагревание смеси этих веществ до 700°C не приводит к восстановлению тулия. Результат согласуется с данными работы [24], где было показано, что при длительном нагревании при 800°C пары калия восстанавливают TmI<sub>3</sub> только до TmI<sub>2</sub>. Установленная инертность калия по отношению к TmI<sub>2</sub> дала основание ожидать, что, не смотря на соотношение электродных потенциалов, возможна обратная реакция – восстановление калия в KI металлическим тулием с образованием TmI. Предположение получило экспериментальное подтверждение: нагревание KI с двукратным избытком тулия при 680°C в течение 2 ч привело к выделению металлического калия и образованию смеси иодидов тулия TmI<sub>x</sub>, имеющей  $\mu_{эфф} = 6.6 \mu_B$ , что существенно ниже такового для исходного тулия (7.6  $\mu_B$ ). Увеличение продолжительности нагревания не приводило к дальнейшему понижению  $\mu_{эфф}$  продуктов и выделению дополнительного количества калия, что, очевидно, объясняется полным исчерпанием взятого в реакцию KI. Полученная величина магнитного момента с учетом стехиометрии исходных реагентов соответствует смеси Tm (металл) 70%, TmI<sub>2</sub> 20% и TmI 10%.



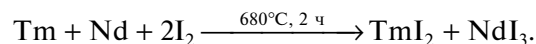
Попытка выделить из образующейся смеси продуктов индивидуальный TmI экстракцией оказалась безуспешной. При добавлении к смеси DME образуется зеленый раствор, из которого

после удаления растворителя выделен диiodид TmI<sub>2</sub>(DME)<sub>3</sub>. При экстракции смеси тетрагидрофураном тоже образуется зеленый раствор диiodида тулия, но в этом случае растворение сопровождается выделением пузырьков водорода, идентифицированного методом ГЖХ; масс-спектрометрический анализ раствора показал присутствие продуктов деструкции ТГФ. Аналогичные превращения ранее наблюдались при растворении в ТГФ диiodидов NdI<sub>2</sub> и DyI<sub>2</sub> и объяснялись реакцией растворителя с крайне активными одновалентными иодидами NdI и DyI, образующимися в результате диспропорционирования диiodидов [25]. Поскольку с диiodидами других лантаноидов, включая TmI<sub>2</sub>, диспропорционирование и последующая деструкция ТГФ не происходят, реакция с растворителем продуктов реакции тулия с KI подтверждает присутствие в смеси высоко реакционноспособного одновалентного иодида TmI.

Восстановление диiodида тулия до одновалентного реализовано в реакции с диiodидом неодима, протекающей в сопоставимых условиях. Установлено, что изменение магнитного момента смеси эквимольных количеств TmI<sub>2</sub> и NdI<sub>2</sub> (4.6  $\mu_B$ ) начинается при нагревании до 300°C, но реакция протекает очень медленно. С повышением температуры процесс существенно ускоряется. За 45 мин при 680°C значение  $\mu_{эфф}$  смеси понижается до 3.1  $\mu_B$ . Принимая во внимание значения  $\mu_{эфф}$ , участвующих в реакциях веществ (TmI<sub>2</sub> 4.5, NdI<sub>2</sub> 2.8), содержащих примеси металла (Tm 7.5, Nd 3.3) и триiodидов (TmI<sub>3</sub> 7.5, NdI<sub>3</sub> 3.3), а также возможных продуктов (TmI 0 с конфигурацией 4f<sup>14</sup> или 4.8 с конфигурацией 4f<sup>13</sup>s<sup>1</sup>, NdI<sub>3</sub> 3.3), единственным возможным объяснением полученного низкого значения  $\mu_{эфф}$  является образование в реакции одновалентного тулия с четной электронной конфигурацией 4f<sup>14</sup>. Присутствие в трудно разделяемой смеси продуктов семи парамагнитных компонентов не позволяет вычислить точное содержание TmI. Грубая оценка показывает, что более 80% от взятого в реакцию диiodида TmI<sub>2</sub> восстанавливается до одновалентного иодида TmI.



Аналогичный результат дает прямая реакция тулия, неодима и иода в отношении 1 : 1 : 2. В этом случае начальная стадия протекает так же, как при синтезе диiodидов с воспламенением смеси. Для завершения процесса образец нагревали дополнительно 2 ч при 680°C.



Для исходной смеси  $\mu_{эфф}$  (5.7  $\mu_B$ ) соответствовал сумме магнитных моментов взятых в реакцию тулия и неодима. Магнитный момент полученной после нагревания смеси иодидов (4.4  $\mu_B$ ) значительно превышает  $\mu_{эфф}$  смеси продуктов из приведенной выше реакции диiodидов TmI<sub>2</sub> и NdI<sub>2</sub>.

Грубая оценка показывает, что только 10–15% взятого в реакцию Tm окисляется до моноиодида TmI.

Аналогичный результат получен при замене в выше приведенной реакции неодима на диамагнитный лантан. В этом случае уменьшение числа парамагнитных компонентов в образующейся смеси продуктов позволяет вычислить относительное содержание TmI с большей точностью. Для уменьшения образования TmI<sub>2</sub> и TmI<sub>3</sub> в реакции использовали избыток металлов. После сожжения и нагревания смеси Tm, La и I<sub>2</sub> в отношении 2 : 4 : 1 в течение 2 ч  $\mu_{\text{эфф}}$  смеси понизился с 7.6 до 5.5  $\mu_{\text{B}}$ , что может соответствовать содержанию Tm<sup>+</sup> 20%, Tm<sup>2+</sup> 35% и Tm<sup>3+</sup> 45%. Следует отметить, что увеличение продолжительности нагревания реакционных смесей во всех случаях приводило к повышению магнитного момента, что, по-видимому, объясняется реакцией образующегося активного TmI со стеклом реактора, приводящей к окислению металла.

Таким образом, сопоставление магнитных моментов смесей металлического тулия с иодидом калия, диiodида тулия с диiodидом неодима и смеси металлических тулия и неодима с иодом, металлических тулия и лантана с иодом, и моментов тех же смесей после их нагревания при температуре 680–700°C показало, что во всех случаях наблюдается понижение  $\mu_{\text{эфф}}$ . Объяснением обнаруженного эффекта являются реакции, приводящие к образованию, наряду с другими продуктами, диамагнитного моноиодида тулия TmI с электронной конфигурацией металла 4f<sup>14</sup>, являющегося первым соединением, содержащим одновалентный лантаноид. Выделить образующийся TmI в индивидуальном состоянии не удалось, однако расчеты магнитных моментов продуктов реакций, с учетом аддитивности магнитной восприимчивости парамагнитных веществ и стехиометрии взятых в реакции реагентов, позволяют сделать уверенное заключение о присутствии в продуктах целевого моноиодида TmI. Кроме того, косвенным подтверждением результата является структура тетрагидрофурана при контакте со смесью продуктов, образующейся при нагревании Tm с KI.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования “Аналитический центр ИМХ РАН” при поддержке гранта “Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием” (уникальный идентификатор RF–2296.61321X0017, соглашение № 075-15-2021-670).

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 22-23-20149).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Evans W.J., Deming T.J., Olofson J.M., Ziller J.W.* // Inorg. Chem. 1989. V. 28. P. 4027.
2. *Gun'ko Yu.K., Reilly R., Edelmann F.T., Schmidt H.-G.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2001. V. 40. P. 1279.
3. *Hobart D.E., Samhoun K., Young J.P. et al.* // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1980. V. 16. P. 321.
4. *Palumbo C.T., Zivkovic I., Scopelliti R., Mazzanti M.* // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. P. 9827.
5. *Rice N.T., Popov I.A., Russo D.R. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. P. 13222.
6. *Pearce D.W., Selwood P.W.* // J. Chem. Educ. 1936. V. 13. P. 224.
7. *Hughes G., Pearce D.W.* // J. Am. Chem. Soc. 1933. V. 55. P. 3277.
8. *Bochkarev M.N., Fedushkin I.L., Fagin A.A. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 1997. V. 35. P. 133.
9. *Bochkarev M.N., Fagin A.A.* // Chem. Eur. J. 1999. V. 5. P. 2990.
10. *Evans W.J., Allen N.T., Ziller J.W.* // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 11749.
11. *Bochkarev M.N., Fedushkin I.L., Dechert S. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2001. V. 40. P. 3176.
12. *MacDonald M.R., Bates J.E., Ziller J.W. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. P. 9857.
13. *MacDonald M.R., Bates J.E., Fieser M.E. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. P. 8420.
14. *Fieser M.E., MacDonald M.R., Krull B.T. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. P. 369.
15. *Fong F.K., Cape J.A., Wong E.Y.* // Phys. Rev. 1966. V. 151. P. 299.
16. *Dirscherl R., Lee H.U.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. P. 3831.
17. *Känning M., Schalk B., Schneidenbach H.* // J. Phys. D. 2007. V. 40. P. 3815.
18. *Känning M., Hitzschke L., Schalk B. et al.* // J. Phys. D. 2011. V. 44. Art. 224005.
19. *Мухеев Н.Б., Кулюхин С.А., Каменская А.Т. и др.* // Радиохимия. 2004. Т. 46. № 4. С. 297.
20. *Мухеев Н.Б., Кулюхин С.А., Каменская А.Т. и др.* // Радиохимия. 2004. Т. 46. № 6. С. 481.
21. *Hughbanks T., Rosenth G., Corbett J.D.* // J. Am. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 8289.
22. *Meyer G.* // Chem. Rev. 1988. V. 88. P. 93.
23. *Протченко А.В., Бочкарев М.Н.* // Приборы и техника эксперимента. 1990. № 1. С. 194.
24. *Schilling G., Kunert C., Schleid T., Meyer G.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1992. V. 7. P. 618.
25. *Бочкарев М.Н., Фагин А.А., Хорошеньков Г.В.* // Изв. АН. Сер. хим. 2002. № 10. С. 1757.