

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.271-386+66.0+543.429.23+546.171.7

О СИНТЕЗЕ КОМПЛЕКСА СЕРЕБРА(I) [Ag₂[B₁₂H₁₂]]

© 2022 г. В. И. Салдин^{а, *}, А. Б. Слободюк^а, В. В. Суховой^а

^аИнститут химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

*e-mail: sald@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 23.11.2021 г.

После доработки 10.01.2022 г.

Принята к публикации 19.01.2022 г.

Разработан способ получения комплекса серебра(I) [Ag₂[B₁₂H₁₂]] высокой чистоты пиролизом при 300–450°C смесей NaBH₄–KBF₄ без использования органических растворителей с его осаждением из водного раствора нитратом серебра с последующей регенерацией Ag из избытка AgNO₃. Все стадии синтеза контролировали с помощью химического и рентгенофазового анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии. Результаты исследования могут быть востребованы в фундаментальной и прикладной химии полиэдрических бороводородных соединений.

Ключевые слова синтез комплекса [Ag₂[B₁₂H₁₂]], пиролиз смесей NaBH₄–KBF₄, регенерация серебра

DOI: 10.31857/S0044457X22070212

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активно ведутся исследования гетероциклических азосоединений как экологически чистых материалов для пиротехники взамен нитросоединений и перхлоратных окислителей [1, 2]. Однако при чрезмерно высоком содержании азота и, соответственно, величине энthalпии образования азогетероциклов снижается их стабильность к механическому и термическому воздействию. Этот недостаток устраняется сочетанием стабильных (не пересыщенных азотом) гетероциклов с энергоемким додекагидро-клозо-додекаборатным анионом [B₁₂H₁₂]²⁻ [3, 4]. Кроме того, додекагидро-клозо-додекабораты перспективны как термически и химически стабильные ионные жидкости [5]. К настоящему времени синтезирован и изучен довольно большой ряд подобных соединений в виде простых и комплексных солей с катионами переходных металлов [5–10]. Многие из них хорошо растворимы в воде. Чтобы не прибегать к органическим растворителям, что сводило бы на нет экологичность синтеза этих соединений, для их получения авторы [3] использовали обменную реакцию в водной среде между гидрохлоридами гетероциклов и комплексом серебра(I) [Ag₂[B₁₂H₁₂]], взятыми в мольном соотношении 2 : 1. После отделения осадка образовавшегося хлорида серебра фильтрат сушили для получения целевого соединения высокой чистоты. Такой подход ставит целью получение [Ag₂[B₁₂H₁₂]] из реакционных продуктов, содержащих анион [B₁₂H₁₂]²⁻, синтез которого можно проводить из различных исходных соеди-

нений разными способами [11–15]. Конечной стадией большинства разработанных методов является очистка аниона [B₁₂H₁₂]²⁻ в виде додекагидро-клозо-додекабората цезия [16].

Цель настоящей работы – синтез [Ag₂[B₁₂H₁₂]] высокой чистоты пиролизом смесей NaBH₄–KBF₄ без использования органических растворителей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения аниона [B₁₂H₁₂]²⁻ проводили пиролиз смеси NaBH₄–KBF₄ в интервале температур 300–450°C согласно [15]. Для этого в герметичный цилиндрический реактор из нержавеющей стали (рис. 1) объемом 2.5 л загружали тщательно перемешанную смесь 947.7 г NaBH₄ и 1246.4 г KBF₄. В пересчете на 100%-ные реагенты мольное соотношение составляло 3.8 : 1.56. Через патрубок в крышке реактор вакуумировали и заполняли аргоном с помощью системы тройных кранов, после чего нагревали до температуры 300–450°C. После включения нагрева реактор соединяли с атмосферой через жидкостной затвор. Начало реакции, ее ход и окончание контролировали по пузырькам, выделяющимся в жидкостном затворе. После снижения скорости выделения газа до 5 пузырьков в мин нагрев прекращали и охлаждали реактор в атмосфере инертного газа. Далее 2122.5 г реакционного продукта в виде пемзообразного спека, содержащего 424.1 г Na₂[B₁₂H₁₂], извлекали из реактора и растворяли в

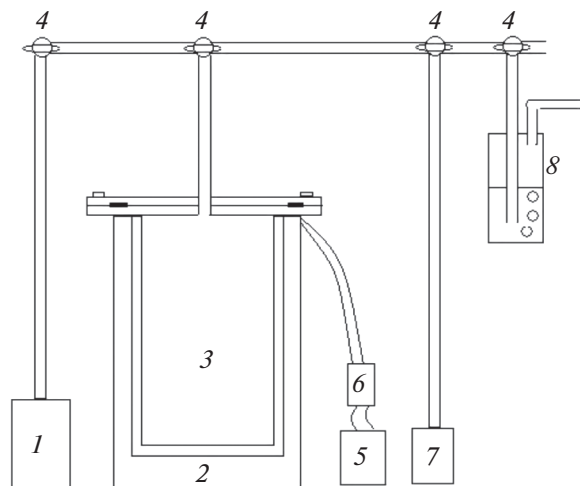


Рис. 1. Схема установки пиролиза смесей NaBH_4 – KBF_4 : 1 – баллон с аргоном, 2 – печь, 3 – реактор, 4 – тройные краны, 5 – ЛАТР, 6 – датчик температуры, 7 – вакуумный насос, 8 – жидкостной затвор.

5 л воды. Для разложения остаточного NaBH_4 и образующихся промежуточных низших полиэдрических боргидридов [11–15] к раствору добавляли плавиковую кислоту до pH 2. После отделения и промывания нерастворимого осадка получили 6 л объединенного раствора, содержащего 402.9 г $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$, что соответствует его 95.0%-ному выходу из реакционного спека. Для получения $[\text{Ag}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]]$ отбирали 25 мл раствора и добавляли к нему нитрат серебра до образования устойчивого белого осадка, который отделяли от раствора, промывали водой и сушили при 105°C до постоянного веса. Получили 3.17 г $[\text{Ag}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]]$, что соответствует выходу 99.0% в пересчете на $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$, содержащийся в аликвоте. Из раствора, полученного после отделения $[\text{Ag}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]]$ и содержащего избыток AgNO_3 , добавлением NaCl осаждали AgCl . После отделения и промывки осадка серебро регенерировали из хлорида действием известных восстановителей: NaBH_4 , гидразин-гидрата $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, пероксида водорода H_2O_2 .

Осадки из растворов отделяли центрифугированием с использованием напольной центрифуги К 70 D (ГДР) или фильтрованием.

В качестве исходных реагентов использовали NaBH_4 (95.0%, АО “Авиабор”, Дзержинск); KBF_4 (99.0%); плавиковую кислоту (х. ч., ОАО “Галоген”, Россия); AgNO_3 (99.9%, ООО “Бертуз”); H_2O_2 (мед. ТУ-2123-001-50908650-03, ГОСТ 177-88, НеваРеактив); сульфат гидразина 98.5%-ный (Реахим, Иркутск); NaCl (ч. д. а.); NaOH (ч. д. а.).

$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ получали отгонкой при нагревании смеси сульфата гидразина с NaOH по методике [17].

Анализ исходного NaBH_4 и содержания его остатка в спеке проводили иодометрическим титрованием [18].

Количественное определение аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ в анализируемых образцах находили весовым методом в виде $[\text{Ag}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]]$ [19].

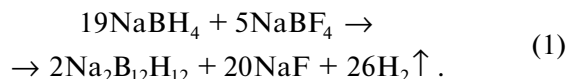
Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометрах ДРОН-3 и Advance D8 по методу Брегга–Брентано ($\lambda\text{CuK}\alpha$).

ИК-спектры веществ регистрировали в области 400 – 4000 см^{-1} на ИК-спектрометре IFS Equinox-55S при комнатной температуре. Образцы для регистрации готовили в виде суспензий порошков в вазелиновом масле и в таблетках с KBr .

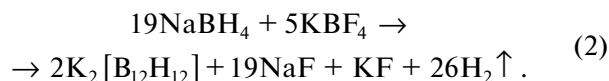
Спектры MAS ЯМР ^{11}B ($T = 305\text{ K}$, частота вращения образца 12 кГц) и жидких образцов записывали на многоядерных спектрометрах ЯМР Bruker Advance AV-300 ($B_0 = 7.04\text{ Тл}$) и Bruker WP-80 ($B_0 = 1.09\text{ Тл}$). Измерение химических сдвигов резонансных линий проводили с использованием в качестве внешнего стандарта $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 \cdot \text{BF}_3$ (^{11}B) с ошибкой ≤ 1 м.д.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ спека показал, что он содержит 1.98% остаточного NaBH_4 , что соответствует 95.6%-ной степени его разложения [15]. Содержание аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ в полученном спеке в пересчете на $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ составляет 19.98%. Это превышает количество $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$, которое теоретически может образоваться из исходного NaBH_4 по схеме: $12\text{NaBH}_4 \rightarrow \text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$. Как предположили авторы [20], при пиролизе смесей NaBH_4 – NaBF_4 образование аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ может проходить с участием бора тетрафторборатного компонента согласно уравнению реакции:



Это подтверждено и для смесей NaBH_4 – KBF_4 [15, 21]:



По данным РФА (рис. 2), основными составляющими спека являются побочный NaF и KBF_4 . Наличие последнего объясняется тем, что для лучшего использования более дорогого реагента он был взят с избытком по отношению к NaBH_4 (3.8 : 1.56) по сравнению со стехиометрией реакции (1) (3.8 : 1). Это обычный прием, используемый в гетерофазных реакциях. Кроме того, в спеке присутствуют целевой $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$, а также KF , являющийся побочным продуктом пиролиза

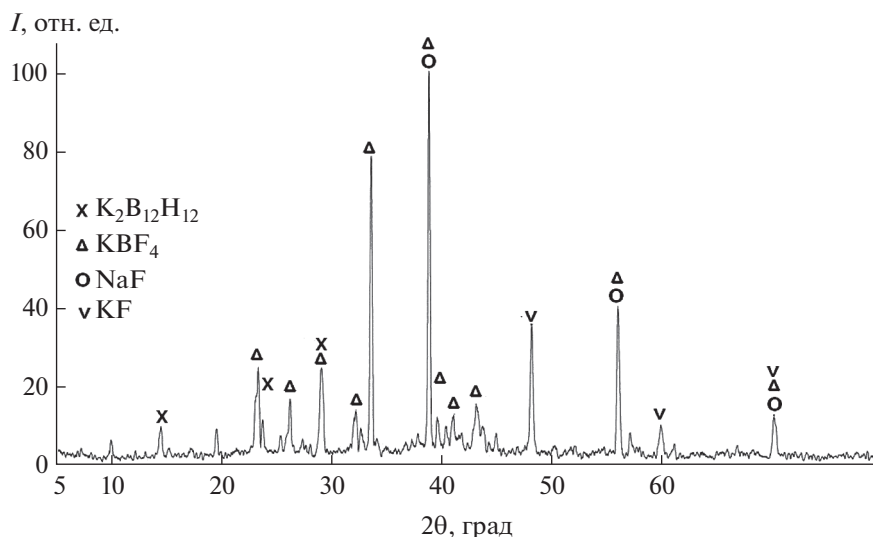


Рис. 2. Рентгенограмма продукта пиролиза смеси $\text{NaBH}_4\text{--KBF}_4$.

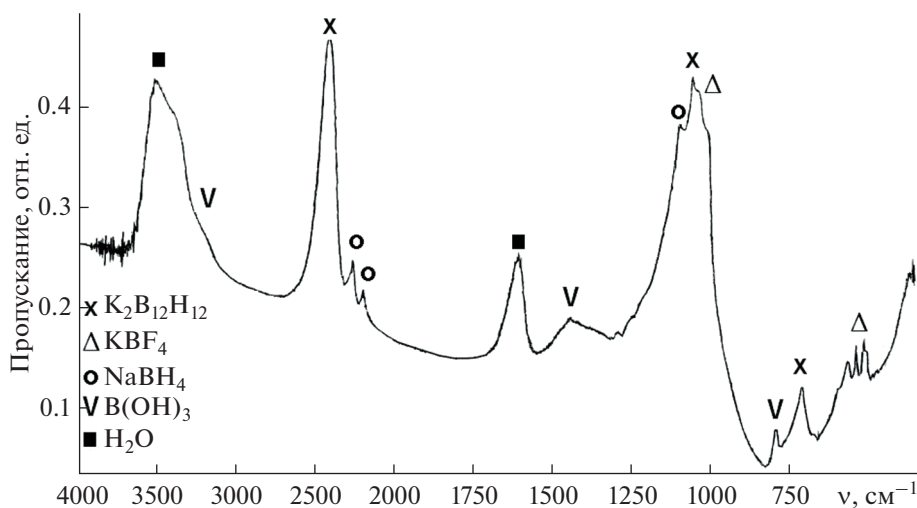
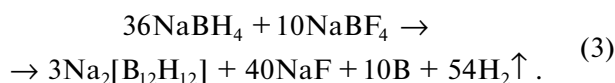


Рис. 3. ИК-спектр продукта пиролиза смеси $\text{NaBH}_4\text{--KBF}_4$.

этой смеси. Потемнение спека по сравнению с исходной смесью $\text{NaBH}_4\text{--NaBF}_4$ и его водных растворов говорит о наличии аморфного бора. Его образование происходит в ходе пиролиза по реакции, параллельно идущей по другому механизму, предложенному ранее в [22]:



Из анализа ИК-спектра спека (рис. 3) следует, что он содержит анион BH_4^- (полосы поглощения при 1122, 2224, 2294, 2386 cm^{-1}) [23] и анион BF_4^- (518, 533, 961, 1030, 1080 cm^{-1}) [24], а также анион $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ (735, 1080, 2480 cm^{-1} [11, 13, 22]). Нали-

чие в смеси гигроскопичного фторида калия KF приводит к увлажнению спека и вызывает гидролиз остаточного NaBH_4 . Поэтому в ИК-спектре присутствуют полосы поглощения кислородных соединений бора (800, 1460 и 3230 cm^{-1} [24]) и воды (1640, 3530 cm^{-1} [24]).

Присутствие неразложившегося до конца тетрагидробората подтверждается довольно бурным выделением газа при обработке спека водой. Как правило, кроме остатков тетрагидробората в продуктах синтеза могут содержаться низшие полиэдрические боргидридные анионы: $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$, $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$, $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$, $[\text{B}_{10}\text{H}_{13}]^-$, $[\text{B}_{11}\text{H}_{14}]^-$ [11–14]. В условиях выбранного способа получения [15, 21] в температурном интервале 300–450°C веро-

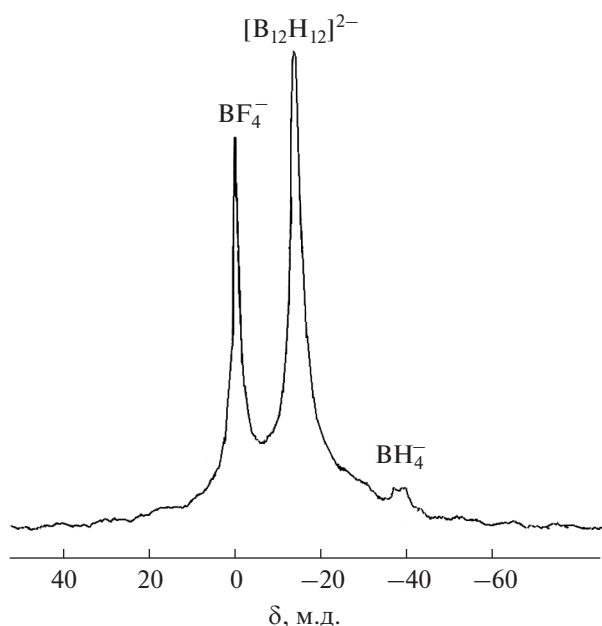


Рис. 4. Спектр MAS ЯМР ^{11}B продукта пиролиза смеси $\text{NaBH}_4\text{--KBF}_4$.

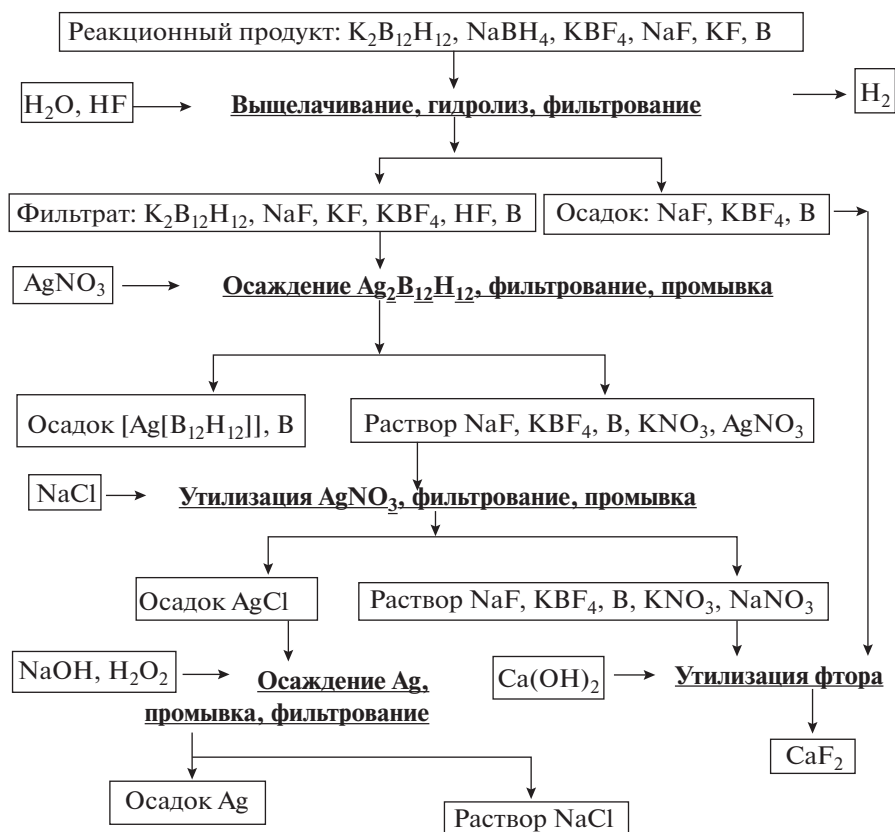
ятность сохранения низших полиэдрических анионов мала, поскольку они все переходят в самый стабильный анион $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$. Возможно, они все же присутствуют в спеке в небольшом количестве. Это подтверждается спектром MAS ЯМР ^{11}B спека (рис. 4). Резонансный сигнал с химическим сдвигом в области -40 м.д. относится к остаточному NaBH_4 , а 0 м.д. — к избыточному KBF_4 . Резонансный сигнал с химическим сдвигом вблизи -15 м.д. характеризует анион $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ [11, 13]. Явные сигналы других полиэдрических гидроборатов в спектре отсутствуют, хотя незначительная их примесь может маскироваться на фоне правого крыла сигнала аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$. Отмечается, что низшие полиэдрические боргидридные анионы гидролитически более устойчивы, чем тетрагидроборатный [11–14]. При приливании избытка AgNO_3 к раствору спека, величина pH которого доведена до $4\text{--}5$ для разложения остатков тетрагидробората, происходит образование светлого осадка. При отделении, промывке и сушке осадка он чернеет. Это подтверждает присутствие низших полиэдрических боргидридных анионов, которые также образуют плохо растворимые комплексы, как $[\text{Ag}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]]$. По-видимому, они менее устойчивы на свету и постепенно разлагаются с выделением серебра. Однако в кислых условиях при pH $2\text{--}3$ [11–14] низшие полиэдрические гидробораты разлагаются, поэтому осадок $[\text{Ag}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]]$ остается белым не только в растворе, но и после сушки. Следует иметь в виду, что в ходе гидролиза боргидридов идет защелачивание раствора. По-

этому надо периодически добавлять кислоту до установления устойчивой кислой среды с pH $2\text{--}3$. Важно также помнить, что в более кислых средах возможно образование гидроксозамещенных *клозо*-гидроборатов [25], чего нельзя допускать и контролировать эту стадию выделения аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$.

Выбор кислоты для гидролиза боргидридных соединений определяется схемой выделения. Например, в известковой схеме [26] для выделения и очистки аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ удобно использовать фтористоводородную кислоту HF, чтобы не вносить дополнительные примеси и утилизировать фтористые соединения в виде CaF_2 , являющегося исходным сырьем для всей химии фтора. В отличие от концентрата флюорита, он не содержит примеси кремния, от которой трудно освободиться.

Фтористоводородная кислота подходит также для варианта очистки и выделения аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ в виде $[\text{Ag}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]]$, поскольку фторид серебра, в отличие от хлорида, хорошо растворим и не будет загрязнять целевое соединение. Осаждение $[\text{Ag}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]]$ проводили (рис. 5) после гидролиза примесных боргидридных соединений и отделения осадка (весь KBF_4 , большая часть NaF , B). При добавлении к фильтрату, содержащему хорошо растворимые $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ и KF (с незначительной примесью NaF , KBF_4 , HF и B), раствора AgNO_3 выпадает осадок $[\text{Ag}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]]$. Чистоту фильтрата от примесных полиэдрических боргидридных анионов контролировали с помощью ^{11}B ЯМР-спектроскопии. Для осаждения $[\text{Ag}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]]$ следует использовать избыток азотнокислого серебра [19]. При недостатке AgNO_3 образуется растворимый комплекс $[\text{Cat}[\text{AgB}_{12}\text{H}_{12}]]$, в котором $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ выступает в роли внутрисферного аниона [27]. Это же характерно и для других полиэдрических *клозо*-боратов [28, 29]. Кроме того, при избытке AgNO_3 растворы хорошо осветляются, а осадки $[\text{Ag}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]]$ легче фильтруются. Благодаря нерастворимости получаемый $[\text{Ag}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]]$ отличается высокой чистотой. Его спектр MAS ЯМР ^{11}B представлен на рис. 6. Резонансный сигнал с химическим сдвигом -14.7 м.д. относится к аниону $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ [11, 13]. Спектр не содержит резонансных сигналов ни посторонних полиэдрических боргидридных анионов, ни кислородных соединений бора.

Чтобы этот способ был экономически приемлемым, необходимо избегать потерь серебра в виде AgNO_3 , взятого в избытке. Исследовано несколько вариантов его осаждения: под действием NaBH_4 , пероксида водорода H_2O_2 и гидридингидрата $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Установлено, что из-за низкой концентрации AgNO_3 в растворе, образующемся после отделения осадка $[\text{Ag}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]]$ и его тщательной отмывки, серебро восстанавливается

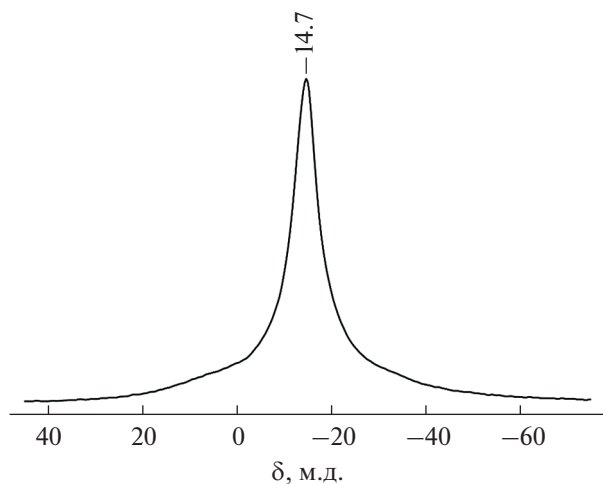
Рис. 5. Принципиальная схема получения $[Ag_2[B_{12}H_{12}]]$.

с образованием ультрадисперсной трудно фильтруемой взвеси. Поэтому предварительно проводили концентрирование $AgNO_3$ с помощью $NaCl$ до $AgCl$ (рис. 5), который хорошо фильтруется и отмывается. Наиболее пригодным для восстановления серебра показал себя H_2O_2 . После добавле-

ния к водной дисперсии $AgCl$ пероксида водорода и $NaOH$ серебро выпадает в виде темного, относительно крупного и легко фильтруемого порошка. Два других исследованных восстановителя – $NaBH_4$ и $N_2H_4 \cdot H_2O$ – являются более дорогими и токсичными по сравнению с H_2O_2 . После растворения полученного порошка в азотной кислоте образующийся нитрат серебра может быть возвращен на осаждение $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ в виде $[Ag_2[B_{12}H_{12}]]$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, использование нитрата серебра для выделения аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ в виде $[Ag_2[B_{12}H_{12}]]$ является вполне обоснованным. Следует отметить, что широко применяющийся способ очистки через стадию образования соли $Cs_2[B_{12}H_{12}]$ [16] не подходит из-за низкой растворимости тетрафтороборатов калия и цезия. Указанный подход также имеет преимущества по сравнению с известковой схемой [26]. Во-первых, выделение $[Ag_2[B_{12}H_{12}]]$ происходит в начале переработки реакционного спека и протекает с высоким выходом, поскольку он не теряется с промывными растворами благодаря его практически

Рис. 6. Спектр MAS ЯМР ^{11}B конечного $[Ag_2[B_{12}H_{12}]]$.

полной нерастворимости. В известковой схеме [26] растворы, содержащие растворимые додекагидро-клозо-додекабораты, теряются в сильнообводненных глинообразных осадках $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Для повышения степени извлечения следует проводить многократную отмывку осадков, что приводит к накоплению в целевых додекагидро-клозо-додекаборатах примеси $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Во-вторых, благодаря низкой растворимости $[\text{Ag}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]]$ обладает высокой чистотой, так как все примеси полностью удаляются при промывке. В-третьих, использование нитрата серебра по замкнутому циклу не приводит к заметному удорожанию конечного продукта.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Steinhauser G., Klapotke T.M.* // *Ang. Chem., Int. Ed.* 2008. V. 47. P. 3330.
<https://doi.org/10.1002/anie.2007045>
2. *Wang H.-R., Zhang C., Hu B.-C. et al.* // *Molecules.* 2020. V. 25. № 8. P. 1783.
<https://doi.org/10.3390/molecules25081783>
3. *Hanumantha M., Muralidharan K.* // *Dalton Trans.* 2013. V. 42. № 24. P. 8854.
<https://doi.org/10.1039/c3dt32834a>
4. *Sharon P., Afri M., Milin S. et al.* // *Polyhedron.* 2019. V. 157. № 1. P. 71.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.09.055>
5. *Sivaev I.B.* // *Chem. Heterocycl. Comp.* 2017. V. 53. № 6–7. P. 638. [*Сиваев И.Б.* // *Химия гетероцикл. соединений.* 2017. Т. 53. № 6–7. С. 638].
<https://doi.org/10.1007/s10593-017-2106-9>
6. *Zhang Z., Zhang Y., Li Z. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 2018. № 8. P. 981.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201701206>
7. *Malinina E.A., Kochneva I.K., Avdeeva V.V. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 10. P. 1210. [*Малинина Е.А., Кочнева И.К., Авдеева В.В. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2019. Т. 64. № 10. С. 1031.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023619100085>
8. *Malinina E.A., Korolenko S.E., Kubasov A.S. et al.* // *Polyhedron.* 2020. V. 184. P. 114566.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114566>
9. *Korolenko S.E., Avdeeva V.V., Malinina E.A. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. T. 66. № 9. С. 1350. [*Короленко С.Е., Авдеева В.В., Малинина Е.А. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. № 9. С. 1255.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023621090047>
10. *Sivaev I.B.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. T. 66. № 9. С. 1289. [*Сиваев И.Б.* // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. № 9. С. 1192.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023621090151>
11. *Ellis I.A., Gaines D.F., Schaeffer R.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1963. V. 85. № 23. P. 3885.
12. *Кузнецов Н.Т., Солнцев К.А., Агафонов А.В.* // *Кoord. химия.* 1979. Т. 5. № 9. С. 1297.
13. *Sivaev I.B., Bregadze V.I., Sjöberg S.* // *Collect. Czech. Chem. Commun.* 2002. V. 67. № 6. P. 679.
14. *Vukov A.Y., Mal'tseva N.N., Generalova N.B. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2013. V. 58. № 11. P. 1321. [*Быков А.Ю., Мальцева Н.Н., Генералова Н.Б. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2013. Т. 58. № 11. С. 1474.]
<https://doi.org/10.1134/S003602361311003X>
15. *Салдин В.И., Суховой В.В., Игнатьева Л.Н. и др.* // *Хим. технология.* 2019. Т. 20. № 13. С. 615.
<https://doi.org/10.31044/1684-5811-2019-20-13-615-619>
16. *Кузнецов Н.Т., Солнцев К.А., Куликова Л.Н.* // *Кoord. химия.* 1976. Т. 2. № 11. С. 1574.
17. *Химическая энциклопедия: в 5 т. / Под ред. Кнунянц И.Л. и др. М.: Сов. энцикл., 1998. Т. 1. 623 с.*
18. *Норкус П.К.* // *Журн. аналит. химии.* 1968. Т. 23. № 6. С. 908.
19. *Кузнецов Н.Т., Куликова Л.Н., Канаева О.А.* // *Журн. аналит. химии.* 1976. Т. 31. № 7. С. 1382.
20. *Rude L.H., Filso U., D'Anna V. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. V. 15. № 41. P. 18185.
<https://doi.org/10.1039/c3cp52815d>
21. *Saldin V.I., Sukhovey V.V., Savchenko N.N. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. V. 61. № 5. P. 630. [*Салдин В.И., Суховой В.В., Савченко Н.Н. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2016. Т. 61. № 5. С. 661.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023616050193>
22. *Кузнецов Н.Т.* // *Исследования по неорганической химии и химической технологии. Сб. научн. тр. ИОНХ / Под ред. Цивадзе А.Ю. М.: Наука, 1988. 78 с.*
23. *Мальцева Н.Н., Хаин В.С.* *Борогидрид натрия.* М.: Наука, 1985. 207 с.
24. *Накамото К.* *ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений.* / Пер. с англ. под ред. Пентина Ю.А. М.: Мир, 1991. 536 с.
25. *Reumann T., Knobler C.B., Hawthorne M.F.* // *Inorg. Chem.* 2000. V. 39. № 6. P. 1163.
26. *Салдин В.И., Суховой В.В., Игнатьева Л.Н. и др.* // *Хим. технология.* 2009. Т. 10. № 1. С. 1.
27. *Drozdova V.V., Malinina E.A., Belousova O.N. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2008. V. 53. № 7. P. 1024. [*Дроздова В.В., Малинина Е.А., Белоусова О.Н. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2008. Т. 53. № 7. С. 1105.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023608070097>
28. *Avdeeva V.V., Buzanov G.A., Malinina E.A. et al.* // *Crystals.* 2020. V. 10. № 5. P. 389.
<https://doi.org/10.3390/cryst10050389>
29. *Avdeeva V.V., Malinina E.A., Zhizhin K.Yu. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2021. V. 47. № 8. P. 519. [*Авдеева В.В., Малинина Е.А., Жижикин К.Ю. и др.* // *Кoord. химия.* 2021. Т. 47. № 8. С. 457.]
<https://doi.org/10.1134/S1070328421080017>