ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2011, том 56, № 11, с. 1877–1882

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 546.934+541.49+537.6

ЭПР СПЕКТРОСКОПИЯ ПРЕВРАЩЕНИЙ ГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(III) И ИРИДИЯ(IV) В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ

© 2011 г. Д. А. Панкратов*, П. Н. Комозин**, Ю. М. Киселев*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

E-mail: pankratov@radio.chem.msu.ru

**Учреждение Российской академии наук Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

Поступила в редакцию 06.12.2010 г.

Методами ЭПР и электронной спектроскопии изучены процессы, протекающие в сильнощелочных растворах гидроксокомплексов иридия(III) и иридия(IV). Показано, что растворение соединений иридия в щелочных растворах должно сопровождаться рядом сложных превращений с участием кислорода, в результате которых образуется несколько биядерных дикислородных комплексов иридия(III, III), (III, IV) и (IV, IV).

Наибольшая часть работ по химии платиновых металлов посвящена их комплексным соединениям [1]. Однако химия их гидроксокомплексов до настоящего времени является одной из малоизученных областей. На то имеются как объективные причины (экспериментальная сложность работы в щелочных и сильнощелочных средах; склонность многих гидроксосоединений к полимеризации и др.), так и субъективные. В частности, считается, что химия гидроксокомплексов платиновых металлов не отличается большим разнообразием. Тем не менее ранее нами была показана возможность существования гидроксокомплексов платины(IV) в форме одно- и двухъядерных супероксокомплексов [2, 3] различного состава, образующихся в условиях окислительного синтеза в сильнощелочных средах.

Химия гидроксокомплексов иридия является одним из "белых пятен" химии гидроксосоединений металлов платиновой группы. Традиционно считается, что существуют гексагидроксокомплексы иридия(III) и иридия(IV), которые способны в растворах взаимно превращаться, полимеризоваться и выделять осадки в виде гидроксидов. Процессы взаимного превращения гидроксокомплексов иридия изучались в основном электрохимическими методами, т.е., с одной стороны, окислительно-восстановительные превращения протекали под действием внешнего источника разности потенциалов, а с другой – подобные исследования проводились с принудительным удалением кислорода из реакционной среды. В окислительно-восстановительных же реакциях, протекающих при растворении соединений иридия в щелочных растворах, как показано ниже, обязательно участие кислорода. Изучению процессов взаимного превращения комплексов иридия в сильнощелочных средах и посвящена настоящая работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения (**ЭСП**) растворов получали на приборе Specord-UV/VIS в интервале длин волн 200–800 нм в кварцевых кюветах с раствором сравнения, соответствующим среде основного раствора.

Спектры электронного парамагнитного резонанса замороженных в кварцевых ампулах до 77 K растворов получали на радиоспектрометре Radiopan SE/X-2544 (X-диапазон, частота 9.2 ГГц).

Растворы гидроксоиридатов готовили введением аликвоты водного раствора гексахлороиридиевой кислоты (приготовлен из "гексахлороиридиевой кислоты водной" – $H_2IrCl_6 \cdot nH_2O$ марки "ч.", содержание Ir 38.7%) в раствор гидроксида калия соответствующей концентрации. Для этого (например, при приготовлении 10 мл раствора) навеску KOH (ч. д. а.), соответствующую требуемой концентрации щелочи, растворяли в 5–7 мл воды и нагревали на водяной бане почти до кипения при одновременном барботировании инертного газа для удаления из раствора кислорода. В полученный таким образом раствор вносили 1–2 мл предварительно приготовленного темно-коричневого раствора H_2IrCl_6 с концентрацией по металлу ~10 мг/мл и доводили его до конечного объема дегазированной водой. Образовавшийся раствор имеет слабо-коричневую окраску и может содержать (при очень высоком содержании иридия) некоторое количество осадка слабо-зеленой окраски. Затем раствор нагревали на водяной бане почти до кипения (при этом осадок растворялся) и охлаждали до 0–20°C водой или льдом. Все операции проводили в инертной атмосфере. Полу-

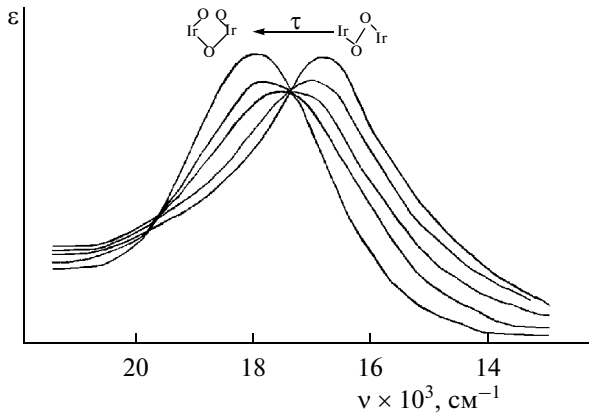

Рис. 1. Изобестическая точка для щелочных растворов иридия ($\tau > 60$ мин).

ченный таким образом раствор имеет слабую желто-коричневую окраску, которая при продолжительном хранении (быстрее при повышенной температуре) может изменяться до фиолетовой с выделением синих осадков гидратированного гидроксида иридия.

Полученные растворы гидроксоиридатов легко взаимодействуют с кислородом (или воздухом), приобретая интенсивную окраску. Это легко наблюдать, если поместить раствор гидроксоиридата в высокий узкий стакан (пробирку) и оставить на воздухе – поверхностный слой раствора достаточно быстро приобретает синюю окраску, в то время как остальная масса раствора некоторое время еще сохраняет слабую желто-коричневую. В настоящей работе показано, что при взаимодействии растворов гидроксоиридатов желто-коричневого цвета с кислородом возможно образование комплексов минимум двух типов.

Растворы комплексов, имеющих синюю окраску, образуются при барботировании кислорода через сильно охлажденные растворы гидроксоиридатов, приготовленные по указанной выше методике. Эти растворы малоустойчивы (не более 3 ч) и легко (быстрее – при нагревании) образуют фиолетовые растворы, содержащие комплекс гидроксоиридата второго типа. Переход окраски наблюдается всегда и, очевидно, является необратимым, при этом в ЭСП наблюдается изобестическая точка при 17090 см$^{-1}$ (рис. 1). ЭСП образующихся таким образом фиолетовых растворов с течением времени не изменяются, за тем исключением, что в результате выделения темно-синих осадков гидроксида иридия уменьшается их интенсивность.

Ввиду этого очевидно, что щелочные растворы иридия могут содержать несколько форм комплексов и наблюдаемые для них спектры поглощения являются суперпозицией спектров каждого из них. Поэтому некоторые полосы поглощения плохо выражены и могут маскироваться другими, более интенсивными и широкими полосами, что может вызвать ошибки в определении их положения, интенсивности и соответствия тому или иному соединению. Кроме того, ограничения накладывает наличие в спектрах от 44000 см$^{-1}$ и выше широкой и очень интенсивной полосы поглощения, отвечающей присутствующему в растворе в значительной концентрации гидроксиду калия.

Так, если в водных растворах гексахлороиридиевой кислоты наблюдаются отчетливые полосы поглощения, то сразу после введения аликвоты того же вещества в 3 М KOH они проявляются лишь в виде плеч при 24000, 28400 и 31200 см$^{-1}$.

В образующихся после нагревания полученных растворов до 100°C в инертной атмосфере слабо желто-коричневых (при малой концентрации иридия – практически бесцветных) растворах наблюдается одна интенсивная полоса поглощения при 31900 см$^{-1}$ (31.9 кК) и очень слабая при 41600 см$^{-1}$. После обработки данного раствора кислородом при пониженной температуре (растворы синего цвета) появляются полосы поглощения при 16880 и 31700 см$^{-1}$. Изменение окраски раствора до фиолетовой сопровождается смещением указанных полос до 17950 и 31900 см$^{-1}$ соответственно. Кроме того, в спектрах проявляются слабые полосы поглощения в виде плеча при 21400 и 28000 см$^{-1}$.

Для сравнения мы рассмотрели щелочные растворы K_3IrCl_6, полученные в инертной атмосфере. Они характеризуются достаточно интенсивными полосами поглощения при 28800 и 24100 см$^{-1}$, малоинтенсивной при 32100 см$^{-1}$ и очень слабыми при 37600 и 18000 см$^{-1}$. При этом спектры достаточно динамичны при контакте растворов с воздухом во время съемки.

По данным ЭПР-спектроскопии, в желто-зеленых растворах, замороженных сразу после добавления аликвоты гексахлороиридата к раствору щелочи, сигнал, отвечающий хлоро- или гидроксокомплексу иридия(IV), не наблюдается (ср. *1*, *2* и *3* на рис. 2). Однако уже непродолжительное нагревание раствора при ~50°C приводит к появлению сигнала (хотя и довольно слабого), аналогичного наблюдаемому для гидроксокомплекса иридия(IV). С увеличением продолжительности или температуры нагревания растворов в инертной атмосфере этот сигнал увеличивается до конечной, постоянной во времени величины (рис. 2, *3, 4*). Барботирование через предыдущий, практически бесцветный, раствор кислорода, сопровождающееся изменением его окраски до синей, практически не меняет ни формы сигнала ЭПР, ни его интенсивности (рис. 2, *5*). Для "фиолетовых" растворов, полученных из "синих" при нагревании в токе кислорода, интенсивность этого сигнала увеличивается в два раза (рис. 2, *6*).

Спектры ЭПР "фиолетового" и "синего" комплексов практически идентичны, за исключением того, что для спектров "фиолетовых" комплексов

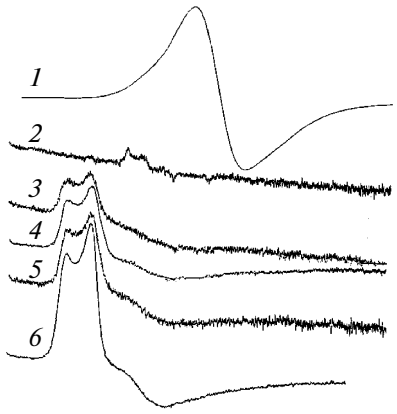

Рис. 2. Спектры ЭПР иридийсодержащих растворов: *1* – раствор H_2IrCl_6; *2* – раствор 1 + 3 М KOH, $\tau = 0$; *3* – раствор 2 нагрет до 100°C, $\tau = 10$ с; *4* – раствор 3 нагрет до 100°C, $\tau = 600$ с; *5* – раствор 4 + O_2 (0°C) – синий; *6* – раствор 5 + O_2 (80°C) – фиолетовый (концентрации по иридию в растворах *2–6* не изменялись).

более ярко проявляется третья компонента *g*-тензора, а следовательно, ромбическая анизотропия ($g = 2.71 \pm 0.2, 2.45 \pm 0.02, 1.94 \pm 0.04$). Компонента, лежащая в высоких полях, значительно уширена, что, по всей вероятности, обусловлено неразрешенной сверхтонкой структурой (**СТС**) от ядер иридия ($I = 3/2$).

Необходимо особо отметить, что для многих щелочных растворов иридия в спектрах ЭПР, кроме того, часто наблюдались сигналы, соответствующие наличию в системе парамагнетика (рис. 3), подобного наблюдавшемуся нами ранее для супероксосоединений платины [4, 5]. При этом площадь соответствующего сигнала для одного и того же образца в процессе нескольких циклов разморозки–заморозки изменялась вплоть до полного исчезновения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проанализируем описанные данные с учетом того, что использование данных ЭПР-спектроскопии для исследования щелочных растворов гидроксоиридатов и продуктов их взаимодействия с кислородом является более информативным и доказательным ввиду ее большей чувствительности к присутствию парамагнетика, тогда как электронная спектроскопия поглощения для данных систем малопригодна из-за наличия у рассматриваемых соединений малоинтенсивных полос поглощения с близкими энергиями. Кроме того, необходимо отметить, что большинство рассматриваемых растворов гидроксоиридатов, судя по всему, содержат не один, а несколько комплексов иридия, возможно, различающихся строением, составом, набором лигандов во внутренней сфере и степенью окисления комплексообразователя. Помимо этого ситуация осложняется полимеризацией комплексов и, следовательно, присутствием в растворах полимерных гомологов, существующих в растворах комплексов.

В качестве исходных гидроксоиридатов мы рассматриваем образующиеся при взаимодействии гексахлороиридиевой кислоты с растворами щелочи в инертной атмосфере. Исследованию взаимодействия гексахлорокомплексов иридия(IV) с водными растворами посвящено сравнительно немного работ [6–8]. При этом в большинстве из них указывается на легко обратимую реакцию восстановления комплекса иридия(IV) до иридия(III) [6]. Так, авторами [7] спектрофотометрически показано, что в щелочных средах реакция восстановления гексахлороиридата(IV) до гексахлороиридата(III) предшествует за-

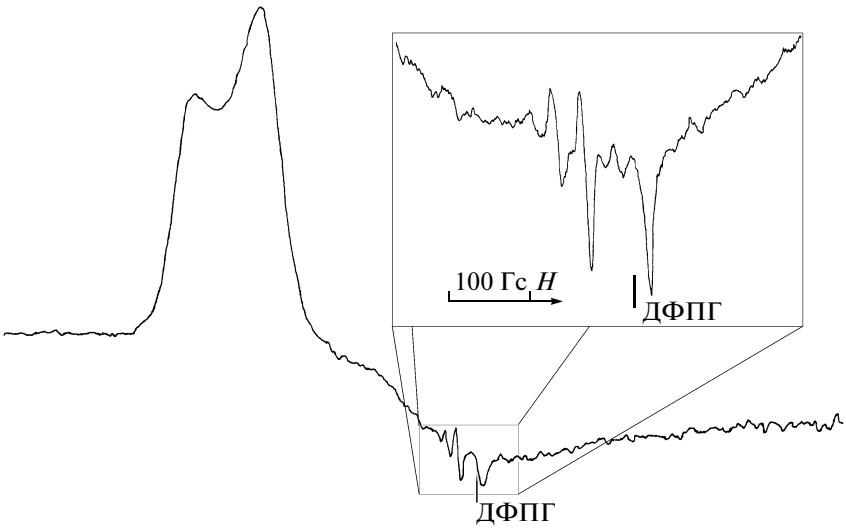

Рис. 3. Спектр ЭПР раствора иридия(IV) в 3 М KOH.

Электронные спектры дикислородных соединений кобальта [11], платины [3] и иридия (1000 см$^{-1}$, в скобках – ε, л моль/см)

Образец	Интерпретация полос поглощения				
	$\pi_h^* \to \pi_v^*$	$d\pi \to \pi_v^*$	$d \to d$	$\pi_h^* \to d_{z^2}$	$\pi_v \to \pi_v^*$
$Co(CN)_5O_2^{3-}$	–	19.95 (80)	25.0 (1000)	31.25 (4000)	–
$Co_2(CN)_{10}O_2^{5-}$	12.2 (13)	20.59 (745)	26.8 (1500)	32.2 (17250)	44.4 (13800)
Pt – (I) (3 M KOH)	13.5 (40)	16.8 (100)	22.0 (100)	36.1 (>1000)	41.0 (>2000)
Pt – (II) (9 M KOH)	13.86 (~10)	19.88 (30)	26.43 (90)	35.8 (>2000)	39.5 (>4000)
$\left[(OH)_5Ir^{IV}(\mu\text{-}O_2^-)Ir^{IV}(OH)_5\right]^{3-}$ (3 M KOH)	13.9 (10)	16.9 (80)	22.4 (30)	31.7 (1000)	41.5 (1500)
$\left[(OH)_4Ir^{IV}(\mu\text{-}O_2^{2-})(\mu\text{-}OH)Ir^{IV}(OH)_4\right]^{3-}$ (3 M KOH)	13.6 (8)	18.0 (80)	22.5 (30)	31.9 (1000)	

мене хлорид-ионов во внутренней сфере лигандов на гидроксид-ионы. Причем в [8] масс-спектрометрически показано, что данное восстановление сопровождается выделением кислорода по схеме:

$$2IrCl_6^{2-} + 2OH^- = 2IrCl_6^{3-} + 1/2O_2 + H_2O, \qquad (1)$$

т.е. на один моль гексахлороиридата(IV) выделяется 1/4 моль кислорода. Далее, согласно [9], происходит изменение внутренней координационной сферы комплекса (быстрее при нагревании) с образованием желто-зеленого раствора гидроксоиридата(III), который затем окисляется кислородом с образованием бесцветных растворов [9]. При этом реакция восстановления протекает практически мгновенно, тогда как две последующие – медленно.

Данные ЭПР, полученные в настоящей работе, подтверждают, что первая стадия восстановления иридия при растворении хлороиридата в растворе щелочи с образованием желто-зеленых растворов проходит практически мгновенно, тогда как скорость образования гидроксокомплекса иридия и его окисления невелика и определяется, кроме прочего, температурой среды. Отметим, что, согласно [9], окисление иридия(III) происходит кислородом, как уже присутствующим в растворе, так и образовавшимся на первой стадии взаимодействия. Согласно нашим наблюдениям, физико-химические свойства комплексов, образующихся после нагревания описанных выше растворов до 100°C как в токе инертного газа (что должно способствовать выводу растворенного кислорода из растворов), так и без него, идентичны. Однако это не должно наблюдаться, если только образующийся при восстановлении кислород не связан комплексообразователем.

Образование "синих" растворов иридия в щелочных средах отмечалось многими авторами [8]. Однако лишь некоторые из них объясняли его взаимодействием с кислородом воздуха. Чаще всего "синюю" окраску приписывали процессам полимеризации, полагая при этом, что именно "синие" (или "фиолетовые") растворы содержат гексагидроксокомплекс иридия(IV). Переход же от "синей" формы к "фиолетовой" отмечен только лишь в отдельных работах. Нами показано, что образование интенсивно окрашенных "синих" или "фиолетовых" растворов возможно только при участии кислорода. Первоначально образуется именно "синяя" форма, которая неустойчива и необратимо переходит в "фиолетовую". Это согласуется со сдвигом полос поглощения в соответствующих электронных спектрах в высокочастотную область. Образование "фиолетовых" растворов проходит равновесно, количественно и до конца, о чем свидетельствует наличие в электронных спектрах изобестической точки.

Сохранение иридием d^5-конфигурации после взаимодействия с кислородом и для "синих", и для "фиолетовых" растворов подтверждается данными ЭПР-спектроскопии. При этом сохранение относительной интенсивности ЭПР-сигнала для "синих" растворов и двукратное его увеличение для "фиолетовых" свидетельствуют о соответствующем изменении концентрации парамагнетика, а именно иридия(IV).

Интерпретировать приведенные выше данные для "синих", "фиолетовых" и "исходных" комплексов можно, если предположить возможность образования иридием биядерных дикислородных гидроксокомплексов, аналогичных полученным ранее для платины [2–5, 10], кобальта [11] и родия [12–15]. Так, учитывая, что интенсивность сигнала ЭПР, соответствующего d^5-конфигурации, для "фиолетовых" растворов максимальна, а сигналы супероксогруппировки практически не наблюдаются, можно считать, что эти комплексы содержат фрагмент $Ir^{IV}(\mu\text{-}O_2^{2-})Ir^{IV}$. Достаточно интенсивный переход $\pi_v^* \to \pi_h^*$ в ЭСП этих соединений (таблица) свидетельствует о том, что этот фрагмент является практически плоским (что не характерно для пероксо-

комплексов). Это может быть обусловлено только наличием второго гидроксомостика. Следовательно, “фиолетовые” растворы, очевидно, содержат комплекс следующего возможного строения (для упрощения предполагается образование только гидроксопроизводных иридия):

$$\left[(OH)_4\,Ir^{IV}\left(\mu\text{-}O_2^{2-}\right)(\mu\text{-}OH)\,Ir^{IV}(OH)_4\right]^{3-}.$$

Предшествующие “фиолетовому” комплексы по своим свойствам и, очевидно, строению незначительно отличаются от описанного выше. Прежде всего, это также биядерные соединения с дикислородным мостиком (таблица). Пониженная интенсивность сигнала в ЭПР-спектрах от иридия(IV) для этих растворов может быть вызвана двумя причинами. Первая – образование комплекса с разновалентными атомами иридия ((III) и (IV)) и диамагнитным пероксомостиком. Вторая – образование комплекса иридием в с.о. +4 с парамагнитным супероксокомплексом, электрон которого взаимодействует с валентным электроном одного из атомов иридия. Для “синих” комплексов реализуется, очевидно, второй вариант, а именно плоский биядерный супероксокомплекс иридия(IV, IV) $\left[(OH)_5\,Ir^{IV}\left(\mu\text{-}O_2^{-}\right)(\mu\text{-}OH)\,Ir^{IV}(OH)_5\right]^{3-}$. Первый же вариант с образованием неплоского пероксокомплекса типа $\left[(OH)_5\,Ir^{IV}\left(\mu\text{-}O_2^{2-}\right)Ir^{IV}(OH)_5\right]^{5-}$, для которого в ЭСП не наблюдается поглощение в низковолновой области, реализуется в “исходных” растворах.

Возможность образования иридием биядерных комплексов ранее рассматривалась в работе [16], где электрохимически в кислых растворах окисляли олигомеры аквакомплексов иридия(III). В результате были получены синие и пурпурные соединения [16], которые на основе данных электронной и ЯМР спектроскопий описаны как биядерные аквакомплексы иридия(IV), иридия(IV) с двумя гидроксо- и одним оксо- мостиками соответственно:

$$\left[(H_2O)_4\,Ir(\mu\text{-}OH)_2\,Ir(H_2O)_4\right]^{6+},$$
$$\left[(H_2O)_5\,Ir(\mu\text{-}O)_2\,Ir(H_2O)_5\right]^{6+}.$$

Таким образом, процессы, происходящие при взаимодействии гексахлороиридата(IV) с щелочными растворами и кислородом, можно представить следующим образом. Первоначально происходит восстановление гексахлороиридат(IV)-иона согласно (1). Затем происходит замещение хлорид-ионов во внутренней сфере иридия(III) на гидроксид-ионы, что понижает окислительно-восстановительный потенциал системы:

$$IrCl_6^{3-} + 6OH^- = Ir(OH)_6^{3-} + 6Cl^-. \qquad (2)$$

После этого (или параллельно) половина образовавшихся гидроксокомплексов иридия(III) окисляется образовавшимся в (1) кислородом до иридия(IV):

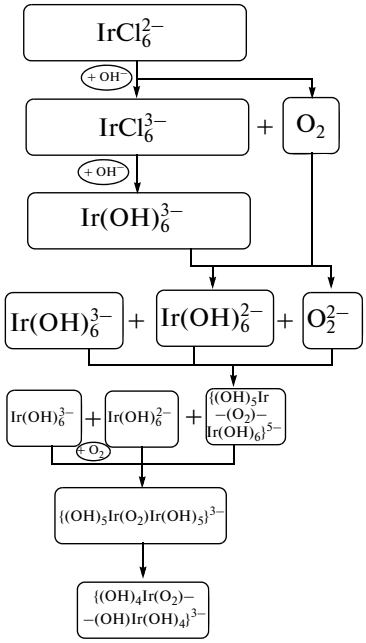

Рис. 4. Схема превращений соединений иридия в щелочных растворах.

$$2Ir(OH)_6^{3-} + O_2 = 2Ir(OH)_6^{3-} + O_2^{2-}, \qquad (3)$$

половина которого, в свою очередь, участвует в образовании биядерного пероксокомплекса:

$$Ir(OH)_6^{2-} + Ir(OH)_6^{3-} + O_2^{2-} = \left[(OH)_5\,Ir^{IV}\left(\mu\text{-}O_2^{2-}\right)Ir^{III}(OH)_5\right]^{5-} + 2OH^-. \qquad (4)$$

Таким образом, в “исходных” растворах должно присутствовать эквимолярное количество гексагидроксокомплексов иридия(III) и иридия(IV) и пероксокомплекс состава $\left[(OH)_5\,Ir^{IV}\left(\mu\text{-}O_2^{2-}\right)Ir^{III}(OH)_5\right]^{5-}$ (который формально также можно рассматривать как супероксокомплекс состава $\left[(OH)_5\,Ir^{III}\left(\mu\text{-}O_2^{-}\right)Ir^{III}(OH)_5\right]^{5-}$), что и объясняет некоторые противоречия наблюдаемых свойств растворов.

При барботировании кислорода через охлажденные растворы происходят следующие процессы: окисление гексагидроксоиридат(III)-иона по (3), окисление иридия(III) в пероксокомплексе, окисление пероксомостика до супероксомостика. В зависимости от условий в растворах должен наблюдаться ряд промежуточных комплексов иридия, хотя конечной формой “синего” комплекса можно, очевидно, считать супероксокомплекс состава $\left[(OH)_5\,Ir^{IV}\left(\mu\text{-}O_2^{-}\right)Ir^{IV}(OH)_5\right]^{3-}$. При повышенной

температуре или с течением времени супероксомостик восстанавливается и образуется двухмостиковый комплекс $\left[(OH)_4 Ir^{IV}\left(\mu\text{-}O_2^{2-}\right)(\mu\text{-}OH)Ir^{IV}(OH)_4\right]^{3-}$.

Описанная цепочка превращений схематично представлена на рис. 4, где площадь каждого блока пропорциональна количеству участвующего в реакции вещества.

Из приведенной схемы реакций, протекающих в щелочных растворах, следует, что практически во всех растворах должно присутствовать несколько различных комплексных соединений иридия и эти растворы нельзя рассматривать как содержащие индивидуальные комплексы. Помимо упомянутых выше комплексов в растворах могут присутствовать другие дикислородные соединения, в том числе парамагнитные супероксосоединения и кислородные аддукты, что подтверждается присутствием в некоторых спектрах ЭПР соответствующих слабых сигналов кислородных радикалов. Напомним еще раз, что в приведенном анализе для упрощения картины мы не рассматривали возможность образования смешанолигандных гидроксоаква- или гидроксохлорокомплексов.

Авторы выражают глубокую признательность Н.А. Езерской, И.Н. Киселевой (ИОНХ РАН) и И.Б. Поднебесной (МГУ) за оказанную помощь в проведении работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 10-03-01198).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Comprehensive Coordination Chemistry II. V. 6 / Eds. McCleverty J.A., Meyer T.J. Amsterdam: Elsevier, 2003. 1295 p.
2. *Киселев Ю.М., Панкратов Д.А., Езерская Н.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39. С. 1340.
3. *Киселев Ю.М., Панкратов Д.А., Шундрин Л.А., Киселева И.Н.* // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 41. С. 2069.
4. *Комозин П.Н., Панкратов Д.А., Киселев Ю.М.* // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. С. 2050.
5. *Панкратов Д.А., Комозин П.Н., Киселев Ю.М.* // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45. С. 1694.
6. *Cabral J.M.P.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1964. V. 26. P. 1657.
7. *Chahg J.C., Garner C.S.* // Inorg. Chem. 1965. V. 4. P. 209.
8. *Fine D.A.* // Inorg. Chem. 1968. V. 8. P. 1014.
9. *Бардин М.Б., Кетруш П.М., Шапиро В.И.* // Журн. аналит. химии. 1973. Т. 28. С. 1376.
10. *Муравейская Г.С., Орлова В.С., Голованева И.Ф., Щелоков Р.П.* // Журн. неорган. химии. 1981. Т. 6. С. 1843.
11. *McLendon G., Picken S.R., Martell A.E.* // Inorg. Chem. 1977. V. 16. P. 1551.
12. *Киселев Ю.М., Долженко В.Д., Комозин П.Н.* // Докл. РАН. 2000. Т. 370. № 3. С. 341.
13. *Долженко В.Д., Комозин П.Н., Евтушенко Е.Г., Киселев Ю.М.* // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47. С. 783.
14. *Raynor J.B., Gillard R.D., Pedrosa J.J.D.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1982. P. 1165.
15. *Ghosh S.P., Gelerinter E., Pyrka G., Gould E.S.* // Inorg. Chem. 1993. V. 32. P. 4780.
16. *Castillo-Blum S.E., Richens D.T., Sykes A.G.* // Inorg. Chem. 1989. V. 28. P. 954.