

УДК 542.65:66.093:661.887

DOI: 10.15372/KhUR20170408

## Получение формиатов висмута (III) взаимодействием оксонитрата с растворами муравьиной кислоты

К. В. МИЩЕНКО, Ю. М. ЮХИН, Е. В. ТИМАКОВА, К. Б. ГЕРАСИМОВ

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,  
Новосибирск, Россия*

E-mail: kseniya.kuznetsova@gmail.com

(Поступила 25.07.16)

### Аннотация

Исследована возможность получения формиатов висмута из твердого оксогидроксонитрата висмута путем его взаимодействия с растворами муравьиной кислоты различной концентрации при температуре процесса ( $22 \pm 1$ ) и ( $55 \pm 2$ ) °C. Методами рентгенофазового анализа (РФА), термогравиметрии (ТГ), электронной микроскопии, ИК-спектроскопии и химического анализа исследованы продукты взаимодействия оксогидроксонитрата висмута состава  $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с растворами муравьиной кислоты. Установлено, что изотермы растворимости имеют две ветви, обусловленные образованием в системе формиатов висмута состава  $\text{BiOCOOH}$  и  $\text{Bi}(\text{COOH})_3$ , и проходят через максимум с концентрацией висмута в растворе 31 г/л при 22 °C и 23 г/л при 55 °C. Показана возможность получения оксоформиата висмута путем обработки среднего формиата висмута водой при массовом соотношении вода/формиат висмута, равном 10. Оксоформиат висмута представляет собой сферические частицы размером порядка 6 мкм, состоящие из более мелких кристаллов, а средний формиат висмута это иглы, кристаллизующиеся в виде друз, размером примерно 100 мкм. Показано, что термическое разложение основного формиата висмута на воздухе позволяет получать оксид висмута тетрагональной ( $\beta$ ) модификации. Установлено, что термическое разложение смеси оксоформиата и оксогидроксонитрата висмута (~50 %) протекает в несколько стадий, начинается при температуре 200 °C и завершается при 560 °C с образованием оксида висмута моноклинной ( $\alpha$ ) модификации. Показано, что термическое разложение смеси оксонитрат – оксоформиат висмута является перспективным способом синтеза оксонитратов висмута состава  $\text{Bi}_5\text{O}_6(\text{NO}_3)_2\text{OH}$  и  $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{NO}_3$ .

**Ключевые слова:** висмут, оксиды висмута, формиаты висмута, оксонитраты висмута, система твердо–раствор, термическое разложение

### ВВЕДЕНИЕ

Карбоксилаты висмута используются в синтезе слоистых висмутосодержащих оксидных материалов – фотокатализаторов, газовых сенсоров, в ионных проводниках и др. В связи с этим приобретает актуальность разработка простых и надежных методов синтеза данных соединений. Из карбоксилатов висмута наиболее полно изучены формиаты, низкая температура разложения которых определяет их перспективность для синтеза металлического висмута и/или его оксида.

В работе [1] отмечено, что известные методы синтеза формиата висмута, основанные на взаимодействии с муравьиной кислотой оксида, карбоната и металлического висмута, не обеспечивают значительного выхода формиата висмута в связи с его крайне низкой растворимостью в муравьиной кислоте. Авторы [1] предлагают осуществлять синтез формиата висмута по реакции ацетата висмута со 100-кратным избытком муравьиной кислоты. При этом следует отметить, что синтез исходного ацетата висмута связан с использованием такого труднодоступного реагента, как уксусный

ангидрид. Действительно, формиат висмута обычно синтезируют растворением оксида висмута в муравьиной кислоте и кипячением раствора с последующей кристаллизацией формиата висмута из полученного раствора при его охлаждении [2–4]. При этом выход висмута в конечный продукт незначителен из-за низкой растворимости оксида в муравьиной кислоте. Однако в работе [5] показана принципиальная возможность получения формиата висмута по реакции “твердое – раствор” в результате обработки 2 г оксида висмута 30 мл раствора муравьиной кислоты при кипячении в течение 10 мин.

В результате проведенных нами исследований установлено, что кривая растворимости оксида висмута в водном растворе муравьиной кислоты состоит из двух ветвей, обусловленных образованием в системе формиатов состава  $\text{Bi}(\text{COOH})_3$  и  $\text{BiOCOOH}$ , и данный процесс может быть использован для их получения. Следует, однако, отметить, что оксид висмута получают путем гидролитической очистки висмутсодержащих азотокислых растворов производства его соединений в результате осаждения висмута в виде оксогидроксонитрата и последующего его прокаливания при 670 °C. Данная стадия связана с выделением в атмосферу токсичных оксидов азота. В связи с этим практический интерес представляет исследование возможности получения формиатов висмута в результате взаимодействия оксогидроксонитрата висмута с растворами муравьиной кислоты.

Цель настоящей работы – получение формиатов висмута путем взаимодействия оксогидроксонитрата висмута с растворами муравьиной кислоты различной концентрации при температуре процесса ( $22 \pm 1$ ) и ( $55 \pm 2$ ) °C.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали минеральные кислоты, соли и щелочи квалификации “х. ч.” или “ос. ч.”. Исходный  $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  получали из раствора нитрата висмута (420 г/л) при разбавлении его водой в соотношении 1 : 20 (рН ~ 0.8) при температуре процесса не менее 50 °C. Взаимодействие оксонитрата висмута с растворами муравьиной кислоты проводили во

фторопластовых или стеклянных сосудах, снабженных мешалками, терmostатирование которых осуществляли на водяных банях WB-2. Соотношение количеств исходных реагентов составляло 10 г  $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  к 100 мл раствора НСООН различной концентрации. Смесь перемешивали в течение 3 ч при ( $22 \pm 1$ ) и ( $55 \pm 2$ ) °C. Осадок отфильтровывали и сушили на воздухе.

Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов осаждения проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием  $\text{CuK}_{\alpha}$ -излучения, скорость вращения счетчика 0.5 град/мин. Исходные структурные данные (параметры решетки и координаты атомов) заимствованы из неорганической базы данных кристаллических структур ICSD (FIZ Karlsruhe, Германия). Инфракрасные спектры поглощения записывали на Фурье-спектрометре Infralum FT 801 в средней области частот 500–4000  $\text{cm}^{-1}$  и Bruker Vector 22 в средней области частот 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ . Образцы готовили в виде таблеток с прокаленным КBr. Термический анализ (ТА) образцов проводили на синхронном термоаналитическом комплексе STA 449 F1 Jupiter (Netzsch, Германия) в динамическом режиме при нагревании в атмосфере  $\text{O}_2/\text{Ar}$  (20/80 %). Анализ газообразных продуктов, образующихся в процессе термообработки, проводили с помощью квадрупольного масс-спектрометра QMS 403D (Netzsch, Германия). Электронно-микроскопические снимки продуктов получали с использованием сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM 1000. Микроколичества висмута в растворе определяли фотоколориметрически с использованием йодида натрия [6]. Концентрацию свободной кислоты в висмутсодержащих растворах определяли методом кислотно-основного титрования после предварительного маскирования висмута комплексоном (III) [7].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследований по взаимодействию твердого оксогидроксонитрата висмута (III) с растворами муравьиной кислоты различной концентрации при температурах ( $22 \pm 1$ ) и ( $55 \pm 2$ ) °C показывают (рис. 1), что кривые растворимости состоят из двух ветвей. На вос-

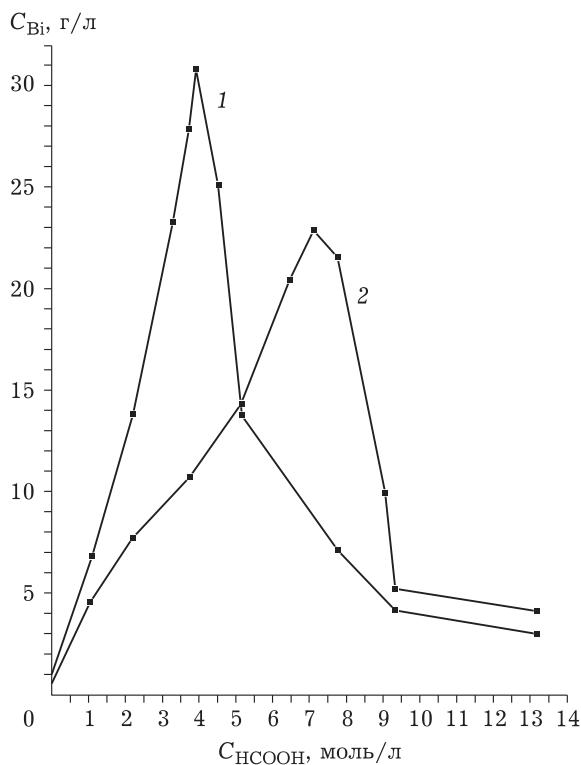


Рис. 1. Зависимость концентрации висмута ( $C_{\text{Bi}}$ ) от исходной концентрации муравьиной кислоты ( $C_{\text{HCOOH}}$ ) при температурах 22 (1) и 55 °C (2).

ходящем участке кривой с ростом концентрации муравьиной кислоты от 1.1 до 3.74 моль/л при температуре процесса 22 °C концентрация висмута в растворе возрастает соответственно с 6.8 до 25.83 г/л, а при температуре процесса 55 °C с ростом концентрации кислоты от 1.04 до 6.47 моль/л концентрация висмута в растворе возрастает с 4.53 до 20.40 г/л. При дальнейшем увеличении концентрации муравьиной кислоты кривые зависимости проходят через максимум, и при температуре процесса 22 °C максимальная концентрация висмута в растворе достигает 30.80 г/л, а при 55 °C – 22.85 г/л.

На рентгенограммах порошков (рис. 2), полученных на восходящем участке зависимости  $C_{\text{Bi}} - C_{\text{HCOOH}}$  при молярном отношении муравьиной кислоты к висмуту ( $n$ ), равном 3.3–11.3, и температуре 22 °C присутствуют рефлексы исходного оксогидроксонитрата висмута состава  $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и оксоформиата висмута состава  $\text{BiOCOOH}$ . На нисходящем участке данной зависимости образуется средний формиат висмута состава

$\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ . В области максимума осадок представляет собой смесь оксогидроксонитрата и оксоформиата висмута. При 55 °C кривая также имеет две ветви. На восходящем участке ветви осадком является основной формиат, а на нисходящем – средний формиат висмута.

По данным РФА, с ростом концентрации муравьиной кислоты в растворе интенсивность дифракционных максимумов (см. рис. 2, кривая 1), характерных для оксогидроксонитрата висмута состава  $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , снижается. При увеличении концентрации кислоты до 3.74 моль/л на дифрактограммах появляются рефлексы (см. рис. 2, кривая 2), соответствующие оксоформиату состава  $\text{BiOCOOH}$  (JCPDS 35-939), и при  $n = 13.7$  осадок представляет собой смесь основного и среднего формиатов висмута (см. рис. 2, кривая 3). Рентгенограммы продуктов, полученных на нисходящем участке зависимости  $C_{\text{Bi}} - C_{\text{HCOOH}}$  при  $n = 15.7$  и выше, имеют диф-

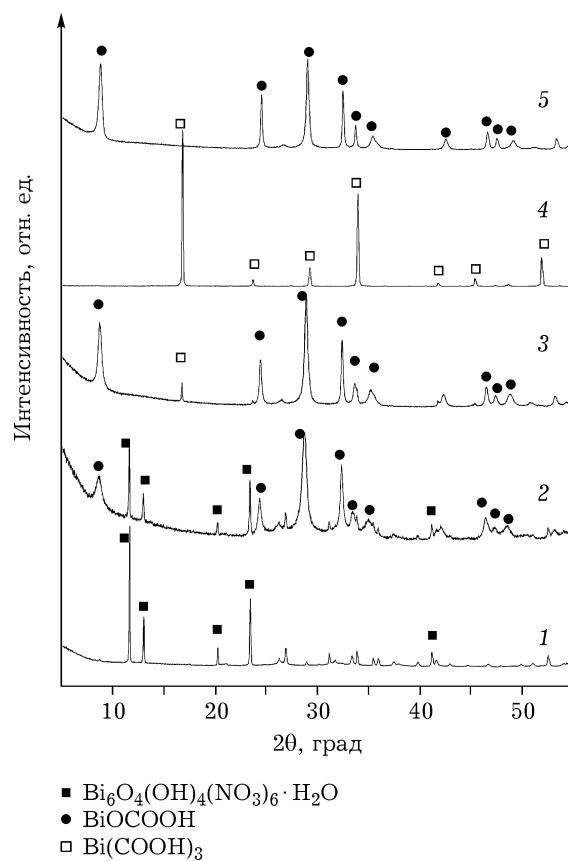


Рис. 2. Дифрактограммы исходного оксогидроксонитрата висмута (1), смеси оксогидроксонитрата и оксоформиата висмута (2), смеси оксоформиата и среднего формиата висмута (3) и среднего формиата висмута (4), промытого водой (5).

ракционные максимумы, относящиеся к среднему формиату висмута состава  $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$  (JCPDS 35-936) (см. рис. 2, кривая 4). При  $55^\circ\text{C}$  кривая растворимости не имеет явно выраженного максимума, образование основного формиата висмута состава  $\text{BiOCOOH}$  происходит при соотношении кислота/висмут = 3.2–21.6. Согласно рентгенографическим данным, при  $n = 21.6$  кривая проходит через максимум, и продуктом реакции является формиат висмута состава  $\text{BiOCOOH}$ . При дальнейшем увеличении концентрации кислоты на рентгенограммах наблюдаются рефлексы среднего формиата висмута при молярном соотношении муравьиной кислоты к висмуту, равном 28.3 и выше. Следует отметить, что оксоформиат висмута в виде индивидуального соединения может быть получен в результате обработки водой среднего формиата висмута при массовом соотношении, равном 10 (см. рис. 2, кривая 5), или обработки водой смеси оксоформиата и среднего формиата.

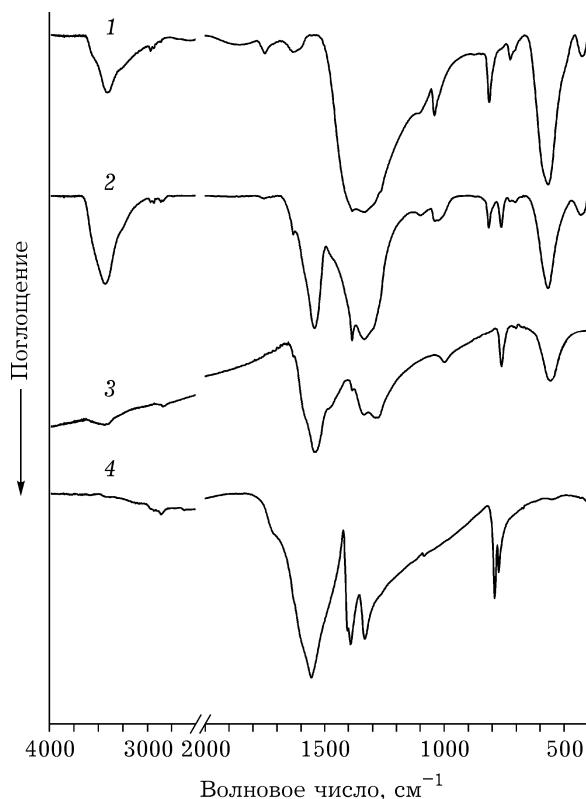


Рис. 3. ИК-спектры поглощения исходного моногидрата оксогидроксонитрата висмута (1), смеси исходного моногидрата оксогидроксонитрата и оксоформиата висмута (2), оксоформиата (3) и среднего формиата (4) висмута.

ИК-спектры поглощения образцов, полученных при взаимодействии в течение 3 ч оксогидроксонитрата висмута (III) с раствором муравьиной кислоты при  $22^\circ\text{C}$  и молярном отношении формиат-ионов к висмуту, равном 3.3 (рис. 3), свидетельствуют о начавшемся процессе перехода оксогидроксонитрата висмута (III) в основной формиат висмута. В спектре  $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (см. рис. 3, кривая 1) в области  $1400$ – $700 \text{ cm}^{-1}$  имеются полосы, характерные для нитрат-иона с симметрией не выше  $C_{2v}$  [8, 9]: обычно неактивное в ИК-спектрах свободного нитрат-иона ( $D_{3h}$ ), полносимметричное валентное колебание  $\nu_1(A_1)$  проявляется в виде полосы средней интенсивности при  $1040 \text{ cm}^{-1}$ , полоса средней интенсивности при  $811 \text{ cm}^{-1}$  относится к неплоскому деформационному колебанию  $\nu_2(A_2)$ , а слабая полоса с максимумом при  $723 \text{ cm}^{-1}$  и плечом при  $705 \text{ cm}^{-1}$  – к плоскому деформационному колебанию  $\nu_4(E)$ . Очень интенсивная полоса с двумя максимумами в интервале  $1420$ – $1290 \text{ cm}^{-1}$  соответствует валентному антисимметричному колебанию  $\nu_3(E)$  нитратных групп, участвующих в водородных связях. Широкие диффузные полосы поглощения в области  $3600$ – $3300 \text{ cm}^{-1}$  следует отнести к валентным колебаниям кристаллизационной молекулы воды и групп  $\text{OH}^-$ , участвующих в прочных водородных связях. Деформационным колебаниям молекул кристаллизационной воды соответствует широкая полоса малой интенсивности при  $1631 \text{ cm}^{-1}$ . Интенсивная полоса с максимумом при  $565 \text{ cm}^{-1}$  может быть отнесена к веерным колебаниям молекул воды [9]. В спектрах образца, полученного в результате реакции обмена в течение 3 ч между оксогидроксонитратом висмута и раствором муравьиной кислоты при  $22^\circ\text{C}$  (см. рис. 3, кривая 2), сохраняются полосы колебаний исходного  $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в области  $1420$ – $1290 \text{ cm}^{-1}$ , при  $1040$ ,  $811$  и  $723 \text{ cm}^{-1}$ , а также полосы валентных, деформационных и либрационных колебаний воды, а также появляются полосы поглощений, относящиеся к формиат-иону [10]. В спектрах образца, полученного в результате реакции обмена в течение 3 ч между оксогидроксонитратом висмута с раствором муравьиной кислоты при  $55^\circ\text{C}$ , не обнаружено полос, характерных для  $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , а анализ

ИК-спектров свидетельствуют об образовании оксоформиата висмута (см. рис. 3, кривая 3). В спектрах оксоформиата висмута появляются полосы колебаний карбоксилатных группировок: асимметричных  $\nu_4$  в виде широкой полосы с максимумом при  $1540\text{ cm}^{-1}$  и "плечами" при  $1580$  и  $1480\text{ cm}^{-1}$  и симметричных валентных колебаний  $\nu_2$  при  $1335$  и  $1280\text{ cm}^{-1}$ , а также симметричных плоских деформационных колебаний  $\nu_3$  при  $760\text{ cm}^{-1}$  [10]. Отсутствуют полосы валентных колебаний карбонильной группы в области  $1725$ – $1700\text{ cm}^{-1}$  [11], имеющиеся в спектрах исходной муравьиной кислоты [12], что свидетельствует о замещении протонов в карбоксильной группе карбоновой кислоты на Bi-содержащий катион. Также появляются полосы валентных  $\nu_1$ , плоских  $\nu_5$  и неплоских  $\nu_6$  деформационных колебаний связи C–H при  $2832$ ,  $1384$  и  $1090\text{ cm}^{-1}$  соответственно [10]. Относительно широкая полоса средней интенсивности при  $550\text{ cm}^{-1}$  принадлежит валентным колебаниям связи Bi–O [4].

В ИК-спектрах образцов среднего формиата висмута, полученного при  $n = 15.7$  и температуре  $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ , также наблюдаются характерные для формиат-ионов полосы колебаний [10].

Появляются сильные полосы асимметричных  $\nu_4$  (при  $1555\text{ cm}^{-1}$ ) и симметричных  $\nu_2$  (при  $1332\text{ cm}^{-1}$ ) валентных колебаний карбоксилатных групп. В КР-спектрах среднего формиата висмута ассиметричные валентные колебания карбоксилатных групп проявляются в виде трех полос, что указывает на наличие неравноценных связей катиона висмута с карбоксилатным лигандом и подтверждает структуру этого соединения, которая содержит три независимые формиатные группы, соединенные с катионом висмута через атом кислорода связями различной длины [2]. Также о наличии различных карбоксилатных групп свидетельствуют две полосы симметричных плоских деформационных колебаний  $\nu_3$  при  $788$  и  $771\text{ cm}^{-1}$  [10]. Разность  $\Delta\nu(\text{COO}^-) = \nu_4 - \nu_2$  из ИК-спектра среднего формиата висмута составляет  $223\text{ cm}^{-1}$ , а для формиата натрия она равна  $247\text{ cm}^{-1}$  [13]. Таким образом, можно сделать вывод о бидентатно-мостиковой координации формиатных групп в исследуемом соединении [14], что также подтверждено структурными данными [2]. Полосы валентных  $\nu_1$  и неплоских  $\nu_6$  деформационных колебаний связи C–H проявляются в виде слабых

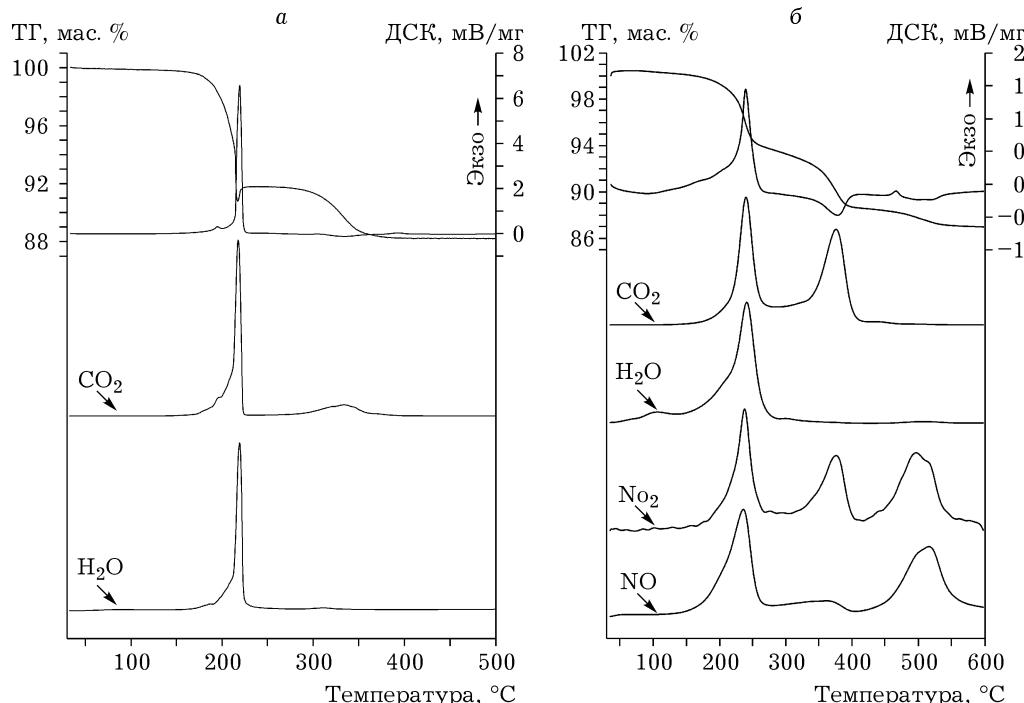


Рис. 4. Кривые ТГ–ДСК нагрева образца оксоформиата висмута (а) и смеси (50/50 %) оксогидроксонитрата и оксоформиата висмута (б) в интервале температур 60–600 °С в атмосфере O<sub>2</sub>/Ar (20/80 %). Регистрируемые массы,  $m/e$ : H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> 18, CO<sub>2</sub><sup>+</sup> 44, NO<sup>+</sup> 30, NO<sub>2</sub><sup>+</sup> 46.

полос при 2853 и 1084  $\text{см}^{-1}$ , плоским деформационным колебаниям С–Н связи  $V_5$  соответствует сильная полоса с двумя максимумами при 1403 и 1391  $\text{см}^{-1}$ .

Термический анализ образца оксоформиата висмута, полученного в результате взаимодействия оксогидроксонитрата висмута с раствором муравьиной кислоты в атмосфере  $\text{O}_2/\text{Ar}$  (20/80 %), свидетельствует о протекании реакции разложения в две стадии (рис. 4, а). На первой стадии, при разложении оксоформиата висмута в области максимальной скорости при температуре 220 °C выделяются вода и углекислый газ, а на второй в области максимальной скорости при 330 °C выделяется только углекислый газ. На кривой ТГ наблюдается ступенчатая потеря массы в области температур 200–340 °C, что говорит об образовании промежуточного продукта в виде основного карбоната висмута, который разлагается с образованием тетрагональной модификации  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . На кривой ТГ при температуре 220 °C имеет место увеличение массы

продукта, что связано, по-видимому, с частичным образованием металлического висмута и его окислением при повышении температуры. Экзоэффект при 370–410 °C обусловлен фазовым переходом оксида висмута тетрагональной модификации в моноклинную модификацию  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . Следовательно, процесс термического разложения оксоформиата висмута можно использовать для получения  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .

На рис. 4, б приведены кривые ТА продукта, полученного в результате неполного (~50 %) замещения оксогидроксонитрата висмута на оксоформиат. Видно, что процесс разложения данной смеси происходит в несколько стадий и сопровождается выделением воды, углекислого газа и оксидов азота. Как свидетельствуют рентгенографические данные, процесс термического разложения связан с образованием в качестве промежуточных продуктов соединений состава  $\text{Bi}_5\text{O}_6(\text{NO}_3)_2\text{OH}$  [15],  $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{NO}_3$  [16] и завершается при 560 °C образованием  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . Таким образом, более подробное исследование процесса термического

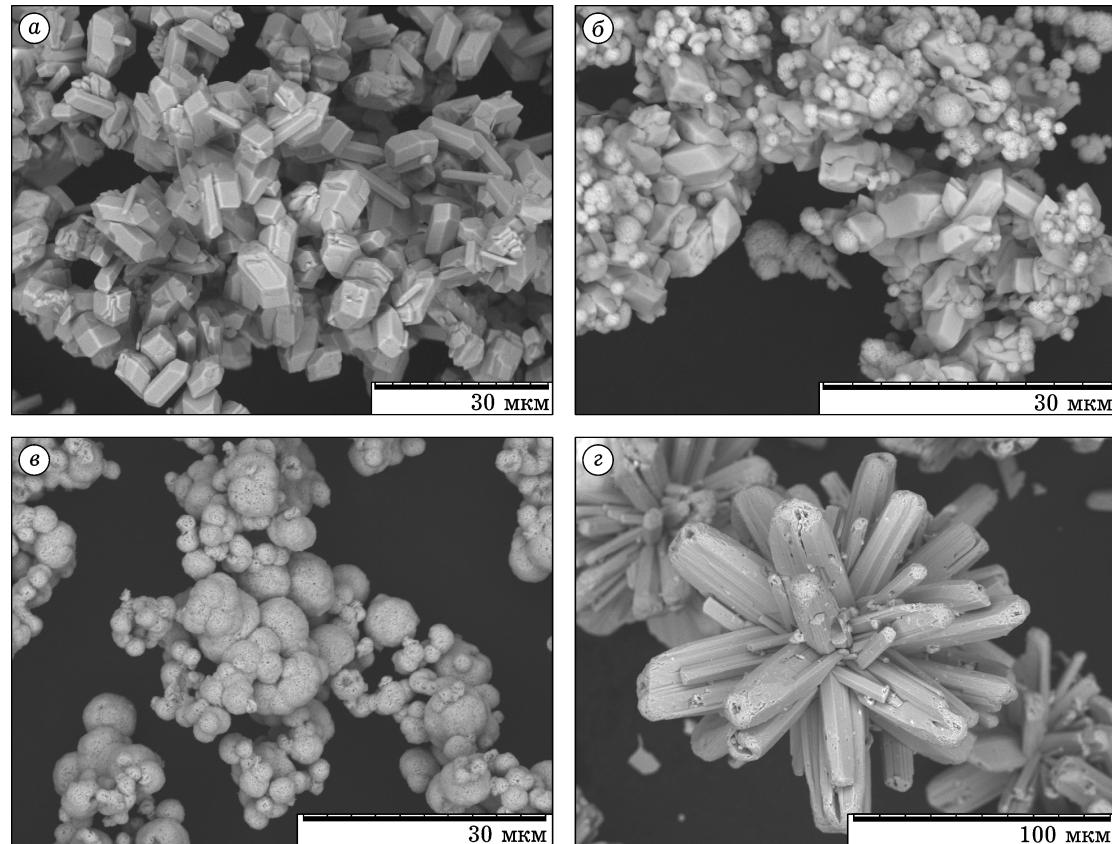


Рис. 5. Микрофотографии исходного оксогидроксонитрата висмута (а), смеси оксогидроксонитрата и оксоформиата висмута (б), оксоформиата висмута (в), среднего формата висмута (г). Температура, °C: 22 (а, б), 55 (в, г).

разложения смеси оксогидроксонитрата и оксоформиата висмута позволит выбрать условия получения данных оксонитратов висмута в виде индивидуальных соединений.

Электронно-микроскопические снимки свидетельствуют о том, что при обработке исходного моногидрата оксогидроксонитрата висмута (рис. 5, а), представляющего собой коротко-призматические кристаллы размером 2–10 мкм, разбавленными (1.1–3.74 моль/л) растворами муравьиной кислоты образуется смесь исходного соединения и оксоформиата висмута в виде частиц сферической формы размером примерно 2 мкм, состоящих из пластинчатых кристаллов толщиной 0.1 мкм (см. рис. 5, б). Смесь оксоформиата и среднего формиата висмута, полученная при температуре 22 °C, представляет собой агрегаты сферической формы размером 3–5 мкм, состоящие из более мелких пластинчатых кристаллов толщиной 0.1 мкм, а при 55 °C это агрегаты неправильной формы, которые сложены пластинчатыми кристаллами толщиной порядка 0.1–0.3 мкм. Оксоформиат висмута, полученный при температуре 55 °C, – это сферические частицы 5–7 мкм, состоящие из более мелких кристаллов неправильной формы (см. рис. 5, в). Частицы среднего формиата висмута, полученные при 22 °C, представляют собой удлиненно призматические кристаллы длиной порядка 80 мкм, а при 55 °C получаются иглы длиной примерно 50–70 мкм, кристаллизирующиеся в виде друз размером 80–120 мкм (см. рис. 5, г).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при взаимодействии оксогидроксонитрата висмута с растворами муравьиной кислоты кривая растворимости имеет две ветви. На восходящем участке зависимости  $C_{\text{Bi}} - C_{\text{HCOOH}}$  образуется оксоформиат вис-

мута состава  $\text{BiOOCOOH}$ , а на нисходящем – средний формиат состава  $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ . При обработке оксогидроксонитрата висмута раствором муравьиной кислоты с концентрацией 2.2 моль/л при температуре 55 °C и массовом отношении кислоты к висмуту, равном 10, получен оксоформиат висмута с выходом висмута в конечный продукт 92.6 %, а при температуре 22 °C и обработке раствором кислоты с концентрацией =7.77 моль/л получен средний формиат с выходом висмута в продукт 90.2 %.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Писаревский А. П., Мартыненко Л. И., Дзюбенко Н. Г. // Журн. неорган. химии. 1990. Т. 35, № 6. С. 1489.
- 2 Stalhandske C. I. // Acta Chem. Scand. 1969. Vol. 23, No. 5. P. 1525.
- 3 Aurivillius B. // Acta Chem. Scand. 1955. Vol. 9, No. 7. P. 1213.
- 4 Gattov G., Sarter K. // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1980. Bd. 463. S. 163.
- 5 Анищенко Н. И., Панов Е. М., Сюткина О. П., Кочетков К. А. // Журн. общей химии. 1979. Т. 49, № 6. С. 1185.
- 6 Коростылев П. П. Фотометрический и комплексонометрический анализ в металлургии: Справ. / Под ред. А. И. Бусева. Москва: Металлургия, 1984. 272 с.
- 7 Поляк Э. А., Мусихин Р. Н., Родионова Л. А. // Журн. аналит. химии. 1970. Т. 25, № 12. С. 2447.
- 8 Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
- 9 Баличева Т. Г., Лобанева О. А. Электронные и колебательные спектры неорганических и координационных соединений. Л.: Изд-во Ленинград. ун-та, 1983. 118 с.
- 10 Ayala A. P., Henriques Neto J. M., Paschoal C. W. A., guedes I., Sasaki J. M., Freire P. T. C., Melo F. E. A., Mendes Filho J., Leyva A. G., Polla G., Vega D., Perazzo P. K. // J. Raman Spectroscopy. 2000. Vol. 31. P. 491.
- 11 G. Socrates. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts. 3rd Ed. Wiley, 2004. 366 p.
- 12 Tomlinson G. E., Curnutt B., Hathaway C. E. // J. Mol. Spectroscopy. 1970. Vol. 36. P. 26.
- 13 Tajima I., Takahashi H. // Spectrochim. Acta. 1981. Vol. 37A, No. 10. P. 905.
- 14 Nara M., Torii H., Tasumi M. // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100. P. 19812.
- 15 Nishio Y., Amezawa K., Horibe M., Yamamoto N. // J. Japan Soc. of Powder and Powder Metallurgy. 2002. Vol. 9. P. 593.
- 16 Kodama H. // J. Solid State Chem. 1994. Vol. 112. P. 27.

