

УДК 543.62:543.616:543.054:546.650:546.22

**Н.А.Чивирева, И.В.Стойнова, И.Р.Магунов, В.П.Антонович,  
В.Ф.Зинченко, А.О.Стойнов****ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ФОРМ КОМПОНЕНТОВ В СУЛЬФОФТОРИДАХ  
ЛАНТАНИДОВ И ПРОДУКТАХ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ОКСИДОМ ЦИНКА**

На основании результатов вещественного анализа сульфотридов некоторых лантанидов LnSF и продуктов их реакций с оксидом цинка рассчитаны содержания химических форм компонентов изученных объектов. Установлено, что в 1.5—2 М CH<sub>3</sub>COOH растворим оксид цинка, но не его сульфид, а в смеси 0.1 М иода и концентрированной HCl растворяются при нагревании ZnS и продукты реакций ZnO с LnSF, но не оксосульфиды лантанидов Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. Результаты химического анализа подтверждают эффективность использования сульфотридов лантанидов в качестве реагентов, способных переводить оксид цинка в его сульфид.

*ВВЕДЕНИЕ.* Известно негативное влияние кислородсодержащих примесей на функциональные свойства оптических материалов на основе сульфидов металлов (в частности, сульфида цинка). Для устранения этого влияния предложено использовать сульфотриды лантанидов (LnSF) в качестве кислородотнимающих (досульфидирующих) реагентов [1]. В случае материала на основе ZnS, где основная мешающая примесь — ZnO, предполагалась следующая обменная реакция:



Полнота протекания таких реакций и их эффективность для перевода примесей ZnO в основной продукт ZnS требуют проверки химическими методами.

Ранее при изучении взаимодействия сульфотрида тулия (III) с оксидом цинка физическими методами (рентгенофазовым анализом, спектроскопией диффузного отражения и твердофазной люминесценцией) было установлено наличие примеси тулия (II) в исходном TmSF и преобладание фаз ZnS и TmOF в продуктах реакции [1, 2].

Цель настоящей работы — установление безэталонными химическими методами форм компонентов в образцах исходного сульфотрида тулия (TmSF<sub>исх</sub>), продуктах взаимодействия эквимольных смесей оксида цинка с сульфотридом тулия (ZnS—TmOF) и сульфотридом самария (ZnS—SmOF).

Из исходных сульфотридов и продуктов их взаимодействия с ZnO наибольший аналитический интерес представляют именно тулий- и самарийсодержащие системы из-за возможности существования в них соединений Ln(II).

*ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.* Применяли реактивы квалификации не ниже ч.д.а. Сульфотриды лантанидов синтезировали в отделе химии функциональных неорганических материалов ФХИ НАН Украины. Использовали оксид цинка, полученный термическим разложением гидрокарбоната цинка квалификации ос.ч. Растворы титрантов готовили и стандартизировали согласно работе [3].

Вещественный химический анализ неорганических материалов возможен после селективного растворения некоторых химических форм их компонентов или после полного вскрытия образца без изменения этих форм.

Поэтому нами предварительно (с привлечением спектрофотометрии, титриметрии и атомной абсорбции) были изучены возможности растворения образцов (навески по 50 мг) ZnO, ZnS, Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, LnOF и продуктов реакций (наиболее вероятного состава ZnS и LnOF) в растворах HNO<sub>3</sub>, HCl и CH<sub>3</sub>COOH разных концентраций и в солянокислых растворах иода (по 20 мл).

*ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.* Установлено, что все испытуемые вещества растворимы в HNO<sub>3</sub> (1:1). В 1.5—2 М CH<sub>3</sub>COOH растворим только ZnO, но не ZnS, Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, LnOF. Сульфид

цинка полностью растворяется в HCl (1:1) при нагревании за 5—10, в HCl (1:2) — за 30, в HCl (1:5) — за 50 мин. Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S вскрывается HCl (1:1, 1:2) при нагревании за 40—50 мин. Также установлено, что при растворении в смеси 10 мл 0.1 М раствора I<sub>2</sub> и 10 мл концентрированной HCl при нагревании в течение 6 мин полностью вскрывается продукт ZnS—LnOF, на 60—80 % — ZnS, а Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S практически не растворяется даже при нагревании в течение 10 мин.

Полученные данные и предыдущий опыт работы с сульфидными материалами [4—8] позволили осуществлять дифференцированное определение форм серы (и других компонентов) в исследуемых объектах анализа по схеме:

1. Иодометрическое определение сульфид-ионов, входящих в LnSF, в "мягких" условиях (комнатная температура, присутствие разбавленной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). При этом с иодом не реагируют ZnS, Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, LnS<sub>2</sub> [4, 7, 8].

2. Иодометрическое определение S<sup>2-</sup> в "жестких" условиях (нагревание, среда 6 М HCl). С иодом реагируют сульфид-ионы, входящие в LnSF, ZnS (при содержании S<sup>2-</sup> ≤ 16 % мас.), полисульфид-ионы [7, 9]; не реагируют Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S.

3. Гравиметрическое определение общей серы (после перевода всех ее форм в сульфаты смесью Br<sub>2</sub>—HNO<sub>3</sub>) осаждением BaSO<sub>4</sub>.

4. Комплексометрическое определение Zn<sup>2+</sup> и Ln<sup>3+</sup><sub>общ</sub> после жесткого кислотного вскрытия.

5. Иодометрическое определение фторид-ионов после вскрытия образцов комплексобразующими реагентами.

Помимо перечисленных форм серы, оценивали содержание в образцах сульфат-ионов. Определение проводили визуально-нефелометрически [9]. Навески проб (50 мг) дважды обрабатывали 5 мл H<sub>2</sub>O (перемешивали 5 мин), фильтровали раствор над осадком и объединенный фильтрат упаривали с 0.5 мл HCl (1:1). Осадок растворяли в воде, переносили в колориметрические пробирки, добавляли раствор хлорида бария и сопоставляли мутность раствора пробы с мутностью шкалы, построенной в интервале содержания сульфат-ионов 20—150 мг SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Цинк определяли прямым титрованием ЭДТА [7], сумму цинка и тулия находили комплексометрически после вскрытия смесью H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (но не HNO<sub>3</sub>). Содержание лантанида рассчитывали по разности.

Для определения фторид-ионов предполагали использовать предложенный нами ранее метод, основанный на вскрытии образцов солями железа (III) в кислой среде за счет образования комплексов [FeF<sub>n</sub>]<sup>3-n</sup> с последующим связыванием Fe<sup>3+</sup> в комплекс с ЭДТА и иодометрическим определением фтора [10, 11]. Этот подход дает хорошие результаты при анализе LnF<sub>3</sub>, LnOF, фтороапатитов, но для анализа LnSF и ZnS—LnOF ранее не использовался. Применимость методики была опробована на образце сульфатофторида иттрия в отсутствие и в присутствии ZnS. Установлено, что при равных массовых содержаниях YSF и ZnS (по 25 мг) возможно количественное определение фторид-ионов предложенным методом.

Однако в случае TmSF<sub>исх</sub> содержание F<sup>-</sup>, найденное после вскрытия FeCl<sub>3</sub>, оказалось существенно заниженным. Поэтому в дальнейшем образцы сульфатофторида тулия вскрывали буферным раствором БРОИС с высокими содержаниями ЭДТА, СГ и CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>-ионов [5].

Результаты химического анализа образцов TmSF<sub>исх</sub>, ZnS—TmOF, ZnS—SmOF приведены в табл. 1. Полученные данные указывают на нестехиометрию исследуемых образцов (особенно по сере и фтору), что можно объяснить наличием в данных системах других (кроме предполагаемых) химических форм компонентов. Превышение содержания общей серы по сравнению с содержанием S<sup>2-</sup>, найденным в "жестких" и "мягких" условиях, свидетельствует о том, что в образцах есть полисульфидные и оксосульфидные соединения [6], а присутствие полисульфид-ионов может быть сопряжено с наличием ионов Ln<sup>2+</sup> [6]. Отметим также, что необычным представляется тот факт, что содержание сульфат-ионов в исходном TmSF много выше, чем в продуктах ZnS—LnOF, несмотря на то, что именно сульфид цинка на воздухе может ступенчато гидратироваться и окисляться с образованием в конечном итоге ZnSO<sub>4</sub> [12].

Исходя из полученных данных о содержаниях различных форм серы, мы рассчитали массовые доли компонентов, наличие которых можно предположить в образце TmSF<sub>исх</sub>: TmSF, оксосульфида Tm<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, "аномального" сульфатофторида состава Tm<sub>3</sub>S<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, полисульфида TmS<sub>2</sub>, соединений тулия (II) (TmF<sub>2</sub>, TmSO<sub>4</sub>) и сульфатов тулия (III): Tm<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, (TmO)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Т а б л и ц а 1

Результаты анализа образцов ( $m=0.025-0.050$  г;  $n=3-7$ ;  $P=0.95$ ;  $S_r=0.1-0.7$  % для определения катионов и 1—4 % — для определения анионов)

Образец	Содержание компонентов, % мас.										
	S					Zn <sup>2+</sup>		Ln <sub>общ</sub>		F <sup>-</sup>	
	Теоретическое	Найденное				Теоретическое	Найденное	Теоретическое	Найденное	Теоретическое	Найденное
C <sub>S<sup>2-</sup>мягк</sub>		C <sub>S<sup>2-</sup>жестк</sub>	S <sub>общ</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>							
TmSF	14.58	10.12 ± 0.40	12.44 ± 0.19	13.88 ± 0.38	~0.36	—	—	76.79	76.35 ± 0.12	8.64	6.68 ± 0.05
ZnS-TmOF	10.64	Следы	8.12 ± 0.20	8.55 ± 0.30	~0.06	21.70	21.68 ± 0.16	56.05	53.77 ± 0.35	6.30	5.27 ± 0.24
ZnS-SmOF	11.34	Следы	9.78 ± 0.12	10.33 ± 0.23	~0.04	23.12	23.89 ± 0.25	53.16	48.82 ± 0.10	6.72	6.01 ± 0.17

Схема расчетов такова:

1. По содержанию S<sup>-</sup>-ионов, найденному в "мягких" условиях (C<sub>S<sup>2-</sup>мягк</sub>), рассчитывали C<sub>TmSF</sub>, а из последнего — содержание фторид-ионов в сульфотриде тулия (C<sub>F/TmSF</sub>).

2. Содержание полисульфид-ионов (C<sub>S<sub>2</sub><sup>2-</sup></sub>) находили по разности:

$$C_{S_2^{2-}} = C_{S_2^{2-}жестк} - C_{S_2^{2-}мягк} = 12.44 - 10.22 = 2.32 \%$$

По C<sub>S<sub>2</sub><sup>2-</sup></sub> рассчитывали возможные содержания полисульфида тулия — TmS<sub>2</sub> и/или "аномального" сульфотрида Tm<sub>3</sub>S<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, в состав которого может войти Tm (II).

3. Содержание серы в оксосульфиде тулия (C<sub>S/Tm<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S</sub>) рассчитывали по разности:

$$C_{S/Tm_2O_2S} = C_{S_{общ}} - \sum C_{S_2^{2-}жестк} + C_{S/SO_4} = 1.32 \%$$

а по C<sub>S/Tm<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S</sub> рассчитывали C<sub>Tm<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S</sub>.

4. По C<sub>SO<sub>4</sub></sub> рассчитывали C<sub>TmSO<sub>4</sub></sub>, C<sub>Tm(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></sub> и C<sub>(Tm)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub>.

5. Содержание фтора в TmF<sub>2</sub> (C<sub>F/TmF<sub>2</sub></sub>) на-

Т а б л и ц а 2

Рассчитанные содержания компонентов в TmSF<sub>исх</sub>

Компонент	Расчет	Сумма содержаний компонентов
		% мас.
TmSF	69.41	∑TmSF + Tm <sub>3</sub> S <sub>2</sub> F <sub>4</sub> + Tm <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S + TmSO <sub>4</sub> = 110.35 (92.73*)
TmS <sub>2</sub>	8.43	
Tm <sub>3</sub> S <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	23.41/5.79*	∑TmSF + Tm <sub>3</sub> S <sub>2</sub> F <sub>4</sub> + Tm <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S + (TmO) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> = 111.11 (93.49*)
Tm <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	16.54	
TmSO <sub>4</sub>	0.99	∑TmSF + Tm <sub>3</sub> S <sub>2</sub> F <sub>4</sub> + Tm <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S + Tm <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> = 110.14 (92.53*)
(TmO) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.75	
Tm <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.78	∑TmSF + TmS <sub>2</sub> + Tm <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S + TmSO <sub>4</sub> + TmF <sub>2</sub> = 99.07
TmF <sub>2</sub>	3.70	∑TmSF + TmS <sub>2</sub> + Tm <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S + (TmO) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + TmF <sub>2</sub> = 99.83
		∑TmSF + TmS <sub>2</sub> + Tm <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S + Tm <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + TmF <sub>2</sub> = 98.86

\* Рассчитано по фтору — разности между C<sub>F<sub>общ</sub></sub> и C<sub>F/TmSF</sub>.

ходили по разности:

$$C_{F/TmF_2} = C_{F_{общ}} - C_{F/TmSF} = 0.68 \%$$

а по C<sub>F/TmF<sub>2</sub></sub> рассчитывали C<sub>TmF<sub>2</sub></sub>.

Результаты расчетов содержания компонентов приведены в табл. 2.

Проведенные расчеты позволяют предположить, что из полисульфидных форм более вероятно существование формы TmS<sub>2</sub>. Это предположение согласуется с тем, что в условиях синте-

за  $TmSF_{исх}$  образование  $Tm_3S_2F_4$  термодинамически маловероятно [2]. Присутствие в  $TmSF_{исх}$  труднорастворимого  $TmF_2$  может объяснить сложности с определением фтора при вскрытии образца солями железа (III). Из сульфатов тулия, согласно расчетам, наиболее вероятным представляется наличие  $(TmO)_2SO_4$ .

Для полноты перевода  $ZnO$  в  $ZnS$  по реакции



необходимо эквимолярное соотношение оксида цинка и сульфотриоксида тулия в шихте. Однако в исходном  $TmSF$ , как следует из данных табл. 2, кроме основного компонента (необходимого для досульфидирования  $ZnO$ ) содержатся в значительных количествах другие (“балластные”) фазы. На основании полученных данных рассчитаны содержания всех компонентов в теоретически эквимолярной смеси  $ZnO—TmSF$  (в % мас.): 50.67 %  $TmSF$ ; 6.16 %  $TmS_2$ ; 12.07 %  $Tm_2O_2S$ ; 2.70 %  $TmF_2$ ; 1.28 %  $(TmO)_2SO_4$  и 27.00 %  $ZnO$ . Очевидно, что в шихте такого состава  $TmSF$  находится в недостатке по отношению к  $ZnO$ . Можно также ожидать протекания других реакций (кроме целевой), в результате которых характер и содержание продуктов реакции могут отличаться от предполагаемых. Поскольку  $S^{2-}$ -ионы, входящие в состав  $TmSF$ , в продукте взаимодействия  $ZnO—TmSF$  практически отсутствуют, можно считать, что сульфид-ионы, содержание которых определено в жестких условиях, входят в состав именно  $ZnS$ .

Исходя из данных химического анализа (табл. 1) и растворимости различных серусодержащих компонентов рассчитаны содержания отдельных форм компонентов в исследованном продукте реакции  $ZnO$  с  $TmSF$ :

1. По  $C_{S^{2-}}$  (жесткие условия) рассчитывали  $C_{ZnS}$ , а из последнего — содержание цинка в его сульфиде ( $C_{Zn/ZnS}$ ).

2. Содержание цинка в  $ZnO$  ( $C_{Zn/ZnO}$ ) находили по разности:

$$C_{Zn/ZnO} = C_{Zn_{общ}} - C_{Zn/ZnS}$$

По  $C_{Zn/ZnO}$  рассчитывали  $C_{ZnO}$ .

3. Содержание серы в оксосульфиде тулия рассчитывали по разности

$$C_{S/Tm_2O_2S} = C_{S_{общ}} - C_{S^{2-}_{жест}},$$

а по  $C_{S/Tm_2O_2S}$  рассчитывали  $C_{Tm_2O_2S}$  и содер-

жание тулия в данном соединении ( $C_{Tm/Tm_2O_2S}$ ).

4. Содержание тулия в  $TmOF$  находили по разности

$$C_{Tm/TmOF} = C_{Tm_{общ}} - C_{Tm/Tm_2O_2S}$$

Затем рассчитывали  $C_{TmOF}$ , а из последнего —  $C_F$ .

Результаты расчетов содержания компонентов в  $ZnS—TmOF$  (продукте взаимодействия  $ZnO$  с  $TmSF$ ) приведены ниже:

Компонент	ZnS	ZnO	TmOF	$Tm_2O_2S$
Расчет, % мас.	24.67	6.39	59.44	5.39

Сумма содержаний компонентов составляет 95.89 % мас.

Отметим, что содержание фтора, рассчитанное из  $C_{TmOF}$  и равное 5.54 %, хорошо согласуется с величиной, найденной экспериментально —  $(5.27 \pm 0.24)$  % мас. Это свидетельствует в пользу предположения о том, что практически весь фтор в исследуемой системе связан в оксофторид тулия.

Не располагая результатами анализов образцов исходного  $SmSF$  и эквимолярной смеси компонентов  $ZnO—SmSF$ , по приведенной выше схеме для сульфотриоксида тулия мы рассчитали теоретически вероятные содержания компонентов в продукте реакции  $ZnS—SmOF$ : 29.72 %  $ZnS$ , 4.89 %  $ZnO$ , 53.82 %  $SmOF$  и 6.26 %  $Sm_2O_2S$ . Результаты расчетов содержания основных компонентов в исследованных продуктах хорошо согласуются с данными рентгенофазового анализа о преобладании в системах фаз  $LnOF$  и  $ZnS$ . Однако сумма рассчитанных содержаний компонентов в образцах  $ZnS—TmOF$  и  $ZnS—SmOF$  меньше 100 %, что свидетельствует о наличии дополнительных фаз.

Результаты анализа конечных продуктов ( $ZnS—LnOF$ ) показывают, что в образцах практически отсутствуют сульфиды, входящие в состав  $LnSF$ . Это может служить доказательством протекания реакций сульфотриоксидов лантанидов с  $ZnO$  и подтверждением эффективности использования  $LnSF$  в качестве досульфидирующих добавок к материалам на основе  $ZnS$ . Существенно, что наличие  $ZnO$  в продуктах взаимодействия оксида цинка с  $LnSF$  подтверждено нами экспериментально. Оксид цинка вымывали из образцов 1.5 М  $CH_3COOH$  и в полученных растворах опре-

деляли содержание цинка спектрофотометрически с ксиленоловым оранжевым [12]. Найденные содержания ZnO составляют  $(6.94 \pm 2.01)$  % мас. ( $S_r=0.23$ , расчетное содержание — 6.39 %) для ZnS—TmOF и  $(2.44 \pm 0.24)$  % мас. ( $S_r=0.06$ , расчетное содержание — 4.89 %) для ZnS—SmOF. Полученные результаты подтверждают неполное переведение ZnO в ZnS из-за нестехиометрии исходных сульфторидов лантанидов и указывают на неоднородность изученных систем по ZnO. Для образца ZnS—TmOF экспериментально найденное и рассчитанное значения содержания ZnO удовлетворительно согласуются. Экспериментальные данные показывают более высокое содержание остаточного ZnO в случае использования TmSF по сравнению с SmSF, что согласуется с результатами расчетов.

**ВЫВОДЫ.** Предложена схема вещественного анализа сульфторидов лантанидов и продуктов их реакций с ZnO, которая позволяет устанавливать наличие и оценивать содержание различных форм серы и Ln(II) в соединениях, рассчитывать массовые доли оксо- и полисульфидных фаз. Данные химического анализа полностью согласуются с положением о том, что при взаимодействии материалов на основе ZnS с сульфторидами лантанидов (“легирующими добавками”), взятыми в количествах, заведомо избыточных по отношению к необходимыми для сульфидирования примеси ZnO, последняя должна полностью переходить в ZnS.

**РЕЗЮМЕ.** За результатами речовинного аналізу сульфторидів деяких лантанідів LnSF та продуктів їх реакцій з оксидом цинку враховано вміст хімічних форм у компонентах досліджених об'єктів. Встановлено, що 1.5—2 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$  розчиняє оксид цинку, але не його сульфід, а в суміші 0.1 М йоду та концентрованої HCl розчиняються при нагріванні ZnS і продукти реакцій ZnO з LnSF, але не оксосульфіди лантанідів  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ . Результати хімічного аналізу підтверджують ефективність використання сульфторидів

лантанідів як реагентів, що здатні переводити оксид цинку у його сульфід.

**SUMMARY.** Basing on the results of speciation analysis of some lanthanide sulfofluorides LnSF and products of their reactions with zinc oxide, content of chemical forms in the components of the studied objects was calculated. It was found that in 1.5—2 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  zinc oxide is soluble, but not zinc sulfide, and in a mixture of 0.1 M iodine and concentrated HCl ZnS and products of the reaction of ZnO с LnSF are soluble at heating, but not oksosulfides of lanthanides  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ . Results of chemical analysis confirm the effectiveness of sulfofluorides of lanthanides as reagents capable for transforming zinc oxide into zinc sulfide.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Зінченко В.Ф., Магунов І.Р., Стоянова І.В. та ін. // Фізикохімія. тв. тіла. -2011. -**12**, № 3. -С. 676—683.
2. Білявіна Н.М., Зінченко В.Ф., Єфреюшина Н.П. та ін. // Там же. -2002. -**3**, № 4. -С. 625—632.
3. Сусленникова В.М., Киселева Е.К. Руководство по приготовлению титрованных растворов. -Л.: Химия, 1968.
4. Chiviryova N.A., Lasovskaya O.N., Antonovich V.P. et al. // Functional materials. -2001. -**8**, № 3. -P. 555—559.
5. Антонович В.П., Чивирева Н.А., Стоянова И.В. и др. // Журн. аналит. химии. -2003. -**58**, № 11. -С. 1165—1171.
6. Чивирева Н.А., Голик Н.Н., Антонович В.П. и др. // Укр. хим. журн. -2005. -**71**, № 1. -С. 67—70.
7. Антонович В.П., Стоянова И.В., Чивирева Н.А. и др. // Річна сесія наук. ради НАН України з проблеми “Аналітична хімія”: Тези доп. -Київ, 2009. -С. 6.
8. Zinchenko V.F., Chivireva N.O., Kocherba G.I. et al. // Chem. Met. Alloys. -2010. -**3**, № 4. -P. 75—82.
9. Бусев А.И., Симонова Л.Н. Аналитическая химия серы. -М.: Наука, 1975.
10. Чивирева Н.А., Сахарова О.А., Антонович В.П. и др. // Укр. хим. журн. -2010. -**76**, № 7. -С. 59—64.
11. Чивирева Н.А., Сахарова О.А., Стоянова И.В. и др. // Вісн. Одеськ. націон. ун-ту. Хімія. -2010. -**15**, Вип. 3. -С. 107—113.
12. Живописцев В.И., Селезнева Е.А. Аналитическая химия цинка. -М.: Наука, 1975.