

А. К. БАЕВ, В. Н. ФАДЕЕВ, И. А. РАТЬКОВСКИЙ

ОТНОСИТЕЛЬНО ДИМЕРИЗАЦИИ
И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ У ГАЛОГЕНИДОВ
И ОКИСЛОВ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ БОРА

Проведенные за последнее десятилетие исследования парообразного состояния показали, что в паровой фазе могут устойчиво существовать не только димерные, но и более сложные молекулы. Имеющиеся экспериментальные данные позволяют рассматривать образование димерных молекул как распространенное явление, охватывающее различные классы соединений, в том числе и галогениды металлов.

Это положение в полной мере подтверждается галогенидами металлов подгруппы бора. Высшие галогениды металлов этой подгруппы имеют высокие значения энергии диссоциации димерных молекул, из которых трихлорид алюминия занимает особое положение [1—6]. Его пары полностью димеризованы. Фторид алюминия еще недостаточно изучен, и для него имеются лишь данные по общему давлению пара [7].

Масс-спектрометрическое исследование фторида галлия [8] указывает на то, что в его парах присутствует около одного процента димера.

Для других галогенидов в литературе имеются противоречивые данные. Согласно Фишера и Убермана [9], триодид галлия преимущественно состоит из мономеров с 8% димера. По данным авторов [10—12], хлориды, бромиды и йодиды галлия состоят из димерных молекул.

Галогениды индия существуют в парах в основном в виде димеров [13—14].

По данным [14] средний молекулярный вес пара трихлорида индия, соответственно равный 386 при 440° и 334 при 500°, указывает на то, что его пары в основном состоят из димерных молекул In_2Cl_6 , распадающихся с повышением температуры на мономерные молекулы. Свободные энергии сублимации мономера ($\Delta Z^\circ_T = 31800 - 52,1 \cdot T$) и димера ($\Delta Z^\circ_T = 71200 - 91,0 \cdot T$) указывают на высокую прочность димерных молекул трихлорида индия. Для низших форм галогенидов металлов третьей группы также свойственно комплексообразование.

Рентгеноструктурные исследования дихлорида галлия [15] указывают на то, что его структура аналогична $\text{Ga}[\text{AlCl}_4]$ [2, 7] и состоит из тетраэдрических однозарядных ионов $[\text{GaCl}_4]^-$ и Ga^+ , что подтверждается также исследованиями спектра комбинационного рассеивания [16] и диамагнитными свойствами [17].

Корбет [18] методом рентгенографии установил аналогию синтезированного соединения $\text{Ga}[\text{AlCl}_4]$ с $\text{Ga}[\text{GaBr}_4]$. В работе [19] методами электропроводности, дилатометрии и тензиметрии показано существование дигалида галлия в расплаве в форме $\text{Ga}[\text{GaI}_4]$.

В тетраэдрическом комплексе $[\text{GaCl}_4]^-$ расстояние $\text{Ga}-\text{Cl}$ равно 2,19 Å [16, 17]. Каждый ион Ga^+ окружен восемью атомами хлора из шести различных тетраэдров; координационный многогранник имеет

форму неправильного додекаэдра с расстоянием $4(\text{Ga}^+ - \text{Cl}^-)$ 3,18 Å и $4(\text{Ga}^+ - \text{Cl}^-)$ 3,27 Å. Кратчайшее расстояние равно 3,8 Å.

Подобную структуру имеют дигалиды таллия [20], что следует из изучения кристаллической структуры дибромиды таллия. Подобно дигалидам галлия ион Tl^+ окружен восемью атомами брома из шести разных тетраэдров со средним расстоянием $\text{Tl}-\text{Br}$ равным 3,46 Å. Среднее межатомное расстояние $\text{Tl}-\text{Br}$ равно 2,5 Å, что сравнимо с 2,66 Å в $\text{Cs}[\text{TlBr}_4]$, 2,76 Å в $\text{K}[\text{TlBr}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 2,71 в $\text{Rb}_3[\text{TlBr}_6] \cdot \frac{8}{7}\text{H}_2\text{O}$ [21, 22].

Подобное сходство подтверждает наличие в кристаллических галогенидах галлия, таллия и очевидно индия однозарядного иона M^+ и комплексного иона $[\text{MX}_4]^-$, в котором атом металла находится в трехвалентном состоянии.

Таким образом, из рассмотренного материала следует, что в действительности форма соединения MX_2 элементов подгруппы бора представляет собой не что иное, как комплексное соединение M^I $[\text{M}^{III} \text{X}_4]$, в котором атомы одного и того же элемента находятся в двух крайних устойчивых состояниях с зарядом M^+ и M^{+3} .

В этом отношении показателен масс-спектр пара над $[\text{Ga}_2\text{O}]$ и $[\text{In}_2\text{O}]$. Исследование проводилось на масс-спектрометре типа МИ-1305 с реконструированным ионным источником, оснащенный эффузионной ячейкой Кнудсена. Были зарегистрированы значительные ионные токи, соответствующие Ga_2O_2^+ и In_2O_2^+ (рис. 1), чего не наблюдалось при изучении состава пара над $[\text{Ga}_2\text{O}_3][\text{In}_2\text{O}_3]$, а также смесей $[\text{Ga}_2\text{O}_3] \{ \text{Ga} \}$ и $[\text{In}_2\text{O}_3] + \{ \text{Ga} \}$. Для этих соединений и систем характерно в этом отношении наличие в масс-спектре незначительных

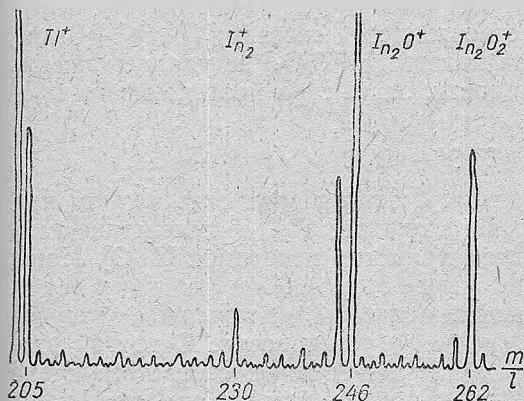


Рис. 1. Диаграмма состояния $\text{T}_2\text{O}_3 - \text{T}$.

ионных токов M_2O^{++} и MO^+ , причем в соотношении $\text{M}_2\text{O}^{++} > \text{MO}^+$. Аналогичная картина наблюдается и для случая испарения $[\text{Ga}_2\text{O}]$ и $[\text{In}_2\text{O}]$.

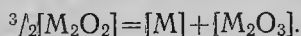
Изучение поведения ионных токов, соответствующих Ga_2O_2^+ и In_2O_2^+ во времени, при постоянной температуре показало, что интенсивность ионных токов, отвечающих Ga_2O_2^+ и In_2O_2^+ , не постоянна во времени; она быстро возрастает от максимального значения с последующим убыванием вплоть до полного их исчезновения. Рентгеноструктурный анализ остатков препаратов после исчезновения в масс-спектре ионов Ga_2O_2^+ и In_2O_2^+ индуцировал только линии кристаллической решетки соответствующих $[\text{M}]$ и $[\text{M}_2\text{O}_3]$, что указывает на диспропорционирование $[\text{Ga}_2\text{O}]$ и $[\text{In}_2\text{O}]$ [24, 25].



Однако факт существования в масс-спектре ионов говорит в пользу процесса



и далее



Интересен в этом отношении случай испарения $[Tl_2O]_4$, $[Tl_2O_3]_4$, $[Tl_2O_3]+[Tl]$, в масс-спектре пара которых не было зарегистрировано никаких ионных токов, соответствующих $Tl_2O_2^+$. Термографическое исследование системы $[Tl_2O_3]+[Tl]$ показало (рис. 2), что зарегистрированные тепловые эффекты при температуре 576°C в области состава 30—60% таллия не могут быть отнесены к линии, отвечающей плавкости твердого раствора, и к линии эвтектики, так как эти тепловые эффекты выше температуры плавления $[Tl_2O]$ (300°C). Наиболее вероятно, что их следует рассматривать как тепловые эффекты процесса плавления или разложения соединения, отвечающего составу $\{[Tl_2O_2]\}$. Выше 576°C для данной области составов вплоть до $[Tl_2O_3]$ не удалось зафиксировать никаких тепловых переходов из-за быстро протекающего процесса разложения [26].

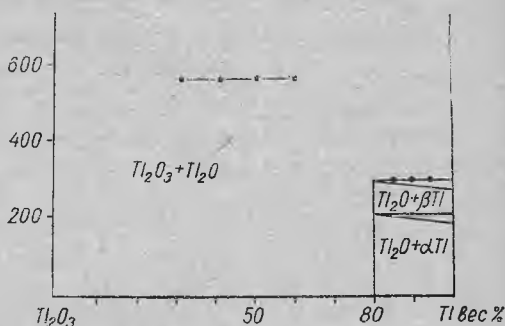
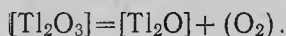


Рис. 2. Масс-спектр пара над In_2O .

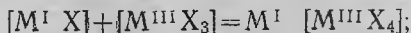


Отсюда становится понятным факт отсутствия в масс-спектре пара над $[Tl_2O_3]$ и $[Tl_2O]$ ионных токов, соответствующих $Tl_2O_2^+$ вследствие глубокой диссоциации $[Tl_2O_3]$ и процесса прямого испарения $[Tl_2O]$. Ионы $Ga_2O_2^+$ и $In_2O_2^+$ не могут быть отнесены к форме $(MO)_2$, так как в парах над $\{Ga_2O\}$ и $\{In_2O\}$ были бы зарегистрированы значительные ионные токи, соответствующие MeO^+ , что не было установлено. С другой стороны, в парах над $[Al_2O_3]$ и $[V_2O_3]$ обнаружены ионы, соответствующие $Al_2O_2^+$ и $V_2O_2^{+1271}$. Можно предположить, что наблюдаемые нами ионы $Ga_2O_2^+$ и $In_2O_2^+$ являются не димерными формами $(MO)_2$, а комплексными соединениями типа $14^1 [M^{III}O_2]$.

Разумеется, температурный фактор и увеличение давления кислорода, а для галоидных соединений давления галогена могут привести к образованию и других форм.

Такой вывод находится в полном соответствии с правилом Менделеева нечетность-четность, согласно которому соединения форм MX_2 металлов третьей группы должны быть неустойчивыми соединениями. Имеющиеся литературные данные по термодинамическим характеристикам форм MX , MX_3 и $M[MX_4]$ для некоторых галогенидов металлов третьей группы [28] позволяют вычислить теплоты образования соединений типа $Ga[GaX_4]$ из простых тел и на их основе дать соответствующие значения еще не изученных соединений.

Используя уравнения



$$\Delta H_1+\Delta H_2=\Delta H_3+\Delta H_4;$$

$$\Delta S_1+\Delta S_2=\Delta S_3+\Delta S_4,$$

мы вычислили теплоты образования из простых веществ $\text{Ga}[\text{GaF}_4]$, $\text{In}[\text{InF}_4]$, $\text{Ga}[\text{GaCl}_4]$, $\text{In}[\text{InCl}_4]$ соответственно равные -9 ; 0 ; $+3$; $-0,6$ ккал. Полученные значения не подчиняются последовательности изменения теплот образования фторидных и хлоридных форм элементов подгруппы бора от порядкового номера (рис. 3, 4), что, вероятно, связано

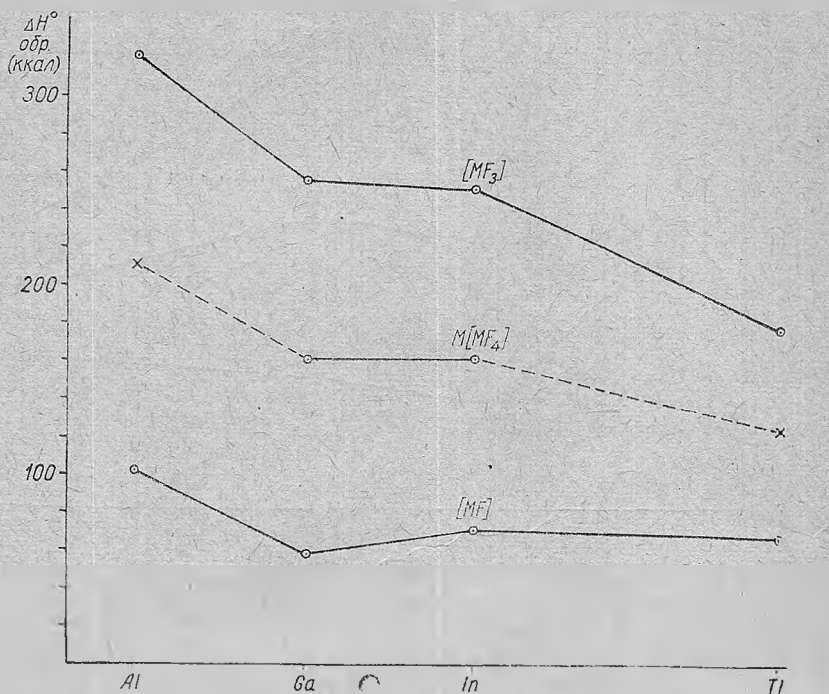
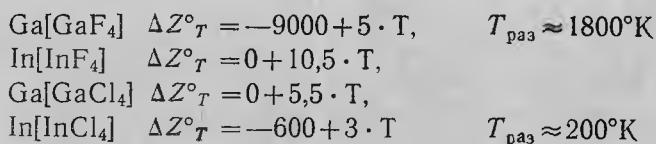


Рис. 3. Теплоты образования фторидных соединений элементов подгруппы бора.

с погрешностью экспериментальных [28] и расчетных данных, поскольку малая величина $\Delta H_{\text{обр}} M^I [M^{III} X_4]$ определяется из разности больших величин. Несоответствие температур разложения вычисленных уравнений



при $\Delta Z^\circ_T = 0$ с приведенными выше литературными данными подтверждает это положение. Однако близость энтальпий образования к нулевому значению для фторидов и хлоридов позволяет оценить $\Delta H_{\text{обр}} M^I [MX_4] = 0$ и, следовательно, вычислить соответствующие величины соединений $\text{Al}[\text{AlF}_4]$, $\text{Tl}[\text{TlF}_4]$, $\text{Tl}[\text{TlCl}_4]$, равные 212, 120 и 67 ккал.

Полагая также, что характер изменения теплот образования из простых тел форм $M^I [M^{III} X_4]$ с порядковым номером элемента группы аналогичен зависимости $\Delta H_{\text{обр}} MX_3$, что подтверждается рис. 3, 4, мы установили экстраполяцией энтальпию образования комплексных соединений (рис. 3—5) и по уравнению (1) рассчитали эти характеристики для MX .

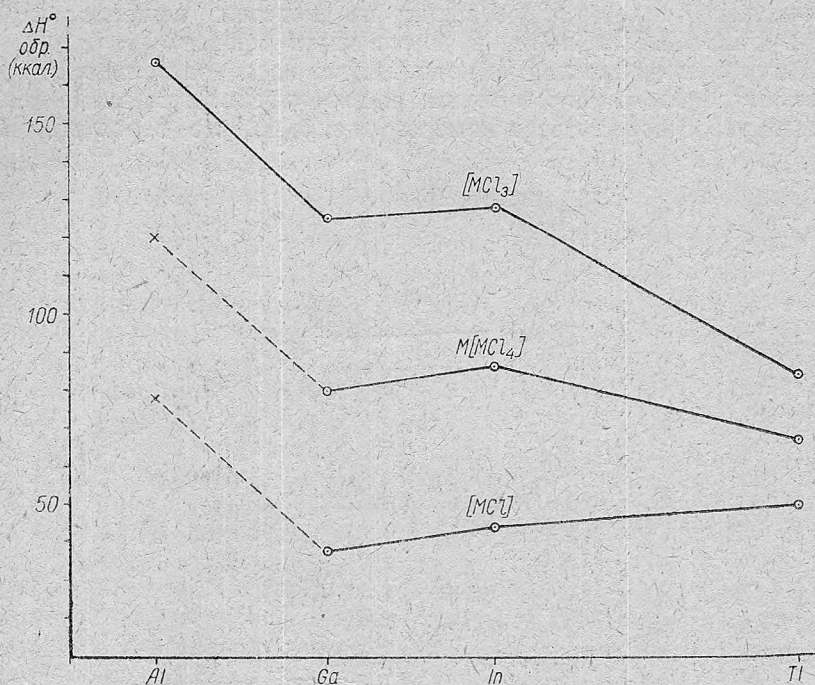


Рис. 4. Теплоты образования хлористых соединений элементов подгруппы бора.

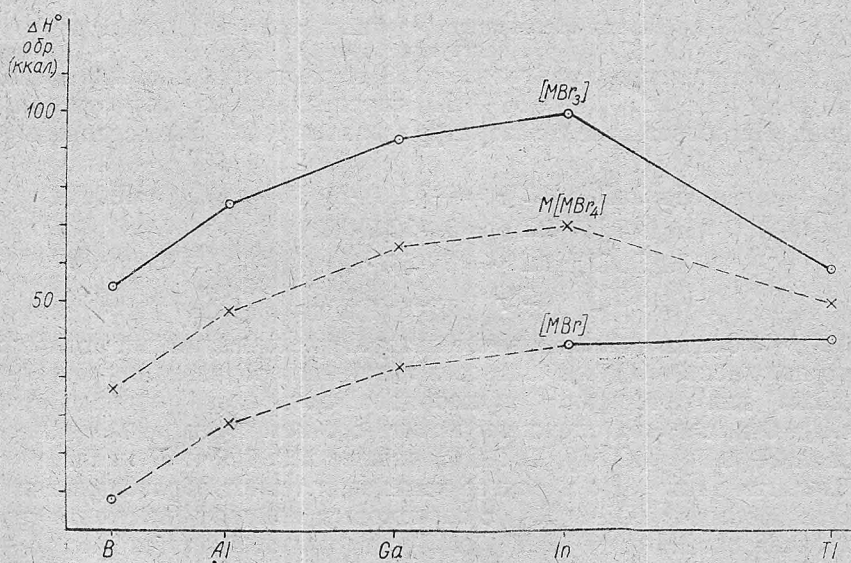


Рис. 5. Теплоты образования бромистых соединений элементов подгруппы бора.

Полученные значения представлены в табл. 1, в которой приведены и литературные данные [28].

Таблица 1

Теплоты образования ($-\Delta H_{298}^{\circ}$) галогенидных соединений подгруппы бора, ккал

Соединение (кристал.)	B	Al	Ga	In	Tl
MF_3		323	255	250	175
$M[MF_4]$		(212)	160	160	(120)
MF		102	56	70	65
MCl_3		166,2	125	128,4	83,9
$M[MCl_4]$		(121)	80	86,8	(67)
MCl		(76)	38	44,6	49,99
MBr_3	54	75,5	92,5	100	59
$M[MBr_4]$	(26)	(47)	(64)	(71)	(50)
MBr	(-2)	(18)	(35)	41,5	41,2

Из данных по теплотам образования газообразных BBr , $AlCl$ и $GaBr$ [28] и табл. 1 вычислены энтропии сублимации этих соединений: -23 , -64 и -47 ккал соответственно. Энтальпии образования ($-49,99$ ккал) [22] и сублимации (32,6) [29] приводят к ΔH_{298}° газообразного $TlCl$, равной $-17,4$ ккал.

Основываясь на рассмотрении предыдущего материала и теплот образования форм $M^I [M^{III} X_4]$, можно предположить, что такое комплексное соединение будет устойчиво существовать и в других агрегатных состояниях. Данное предположение подтверждается имеющимся экспериментальным материалом. Так, при изучении электропроводности в системе $In-InCl_4$ [14,30-33] было установлено наличие на изотермах электропроводности трех ярко проявляющихся площадок, отвечающих по составу соединениям $In[InCl]$, In_2Cl_6 и $InCl$.

Аналогичная картина наблюдается при рассмотрении изменений абсолютных температурных коэффициентов с составом. Сопоставление величин энергии активации позволило прийти к заключению о существовании в расплаве соединения $In_3[InCl_6]$ и $In[InCl_4]$ и соответствующих им комплексных ионов $[InCl_6]^{-3}$ и $[InCl_4]^{-}$.

Изучение давления пара в системе $In-InCl_3$ [14,30-33] указывает на резкое отрицательное отклонение от закона Рауля в особенности на составе, отвечающем форме соединения, что свидетельствует о значительном взаимодействии при составах, отвечающих этой форме соединения.

Изучение ненасыщенного пара в интервале $450-540^{\circ}C$ указывает на понижение среднего молекулярного веса от 960 до 316 при молекулярном весе $In[InCl_4]$ 371,5 и $InCl_3$ 221,1, что свидетельствует о существовании в парах над соединением формы $In[InCl_4]$ сложных ассоциатов. Если отсутствие непосредственных данных может поставить под сомнение вывод о наличии в паре ассоциата состава In_2Cl_{10} [32], то высокое значение среднего молекулярного веса все-таки является непосредственным указанием на взаимодействие между отдельными молекулами типа $In[InCl_4]$, т. е. в каждой молекуле существует стремление к образованию дополнительных связей. По всей вероятности такое стремление испытывают трехзарядные ионы атома индия вследствие его высокого поляризующего действия при благоприятном сочетании размеров ионов металла и анионов — пространственного фактора.

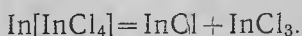
При сравнительном избытке ионов Cl^- в области составов, близких к соединению InCl , образуются комплексные ионы $[\text{InCl}_6]^{-3}$. При дальнейшем движении в область составов, отвечающих форме соединения $\text{In}[\text{InCl}_4]$, происходит обеднение ионов хлора, в результате чего в расплаве следует ожидать появления крупных ассоциированных ионов, основной структурной единицей которых должны быть ионы $[\text{InCl}_4]^-$. Подтверждением такого предположения служит наличие в паровой фазе молекул состава $(\text{In}[\text{InCl}_4])_n$.

Кроме того, понижение электропроводности в системе $\text{In}-\text{InCl}_3$ в области составов от соединения $\text{In}[\text{InCl}_4]$ до InCl_3 также свидетельствует о появлении ассоциированных комплексов, и в расплаве трихлорида индия предполагается существование ассоциированных комплексов типа $[\text{In}_2\text{Cl}_7]^-$.

В области составов, богатых свободными ионами хлора, присутствуют ионы $[\text{InCl}_6]^{-3}$, максимальная концентрация которых должна быть близка к составу соединения $\text{In}_3[\text{InCl}_6]$. На существование данной формы соединения в кристаллическом состоянии указывают результаты рентгеноструктурного анализа [30]. Средний молекулярный вес ненасыщенного пара, полученного при измерении его давления, изменяется от 188 до 165 в интервале температур 470—544°C, что значительно ниже теоретического молекулярного веса соединения $\text{In}_3[\text{InCl}_6]$ (672), InCl_3 (221) и несколько выше молекулярного веса монохлорида индия (150). Это указывает на протекание процесса диссоциации в паре комплексных соединений (диссоциация галогенида на низшие формы и хлор при этих условиях не осуществляется) [34].

Отсутствие непосредственных данных, указывающих на существование в парах одного или сразу двух комплексных соединений над формой $\text{In}_3[\text{InCl}_6]$, затрудняют выбор схемы процесса. Однако наличие в системе $\text{InCl}-\text{InCl}_3$ сильного взаимодействия и наличие в паре над тригалогенидом индия [30] димерных молекул может служить основанием для предположения об устойчивом существовании в газообразном состоянии комплексных соединений.

При этом процессы диссоциации в парах сложных комплексных форм могут протекать по следующим схемам:



В качестве промежуточной формы необходимо также присутствие соединения $\text{In}[\text{InCl}_4]$, термическая прочность которого должна быть значительно выше устойчивости соединения $\text{In}_3[\text{InCl}_6]$ [30—32].

Пониженное по сравнению с ионом In^{+3} поляризующее действие однозарядного катиона индия свидетельствует о малом дипольном моменте молекулы InCl и, следовательно, меньшей склонности к образованию его димерных молекул и пониженной по сравнению с InCl_3 комплексообразующей способностью. Поэтому в качестве иона комплексообразователя выступает M^{+3} .

Все это в полной мере относится и к атомам других элементов подгруппы бора, в том числе к атомам галлия, таллия. Данное предположение подтверждается также значениями среднего молекулярного веса монохлорида индия в ненасыщенном паре в области температур 460—530° [30], соответственно равными 151,8 и 151,0, что на 1,6—0,8 выше молекулярного веса InCl (150,2). Уже такое завышение среднего моле-

кулярного веса е. а. д. истинным все-таки может служить указанием на существование в паровой фазе димерных молекул In_2Cl_2 . Понижение отношения димера к мономеру в области $460\text{--}536^\circ$ с 0,0106 до 0,0053 указывает на снижение парциального давления димерной формы.

Кубисиотти [35] при изучении испарения монобромидов таллия также установил димеризацию в газообразном состоянии. Некоторые термодинамические характеристики приведены в табл. 2.

Таблица 2

Термодинамические характеристики моногаллидов таллия [30]

Соединение	T, °K	$\Delta H^\circ T$ испарения, ккал/моль		$\Delta S^\circ T$ испарения, э. е.		$\frac{P_{\text{димер}}}{P_{\text{мон}}}$
		мономера	димера	мономера	димера	
TlBr	1000	24,3	50	22,0	42	0,067
TlCl	1000	24,4	31,8	22,0	25,7	0,15
InCl [5]	733	21,2	36,1	—	—	0,0106
KBr	1100	41,1	42,6	24,9	23,4	0,24
KCl	1100	42,5	41,0	25,1	22,6	0,6

Таким образом, из всего рассмотренного материала на примере галогенида индия и таллия довольно отчетливо просматривается общая склонность атомов металлов подгруппы бора образовывать димерные молекулы высших и низших форм галоидных соединений. Их склонность к димеризации падает по мере понижения валентности атомов, что приводит к низкому содержанию димерных форм у моногалогенидов. Кроме того, при температурах ниже 600°C для подгруппы бора не свойственно образование дигалогенидов, в действительности являющихся летучими термически устойчивыми комплексными соединениями типа $\text{M}^I[\text{M}^{III}\text{X}_4]$, в которых роль внешнего и внутрисферного катиона выполняют атомы одного сорта, но разной валентности.

В заключение следует отметить, что высокая степень полимеризации у тригалогенидов элементов подгруппы бора является дополнительным подтверждением образования в паровой фазе в присутствии моногаллида комплексной молекулы типа $\text{M}^I[\text{M}^{III}\text{X}_4]$. Это подтверждается также данными по системам $\text{AlF}_3\text{—MeF}$, $\text{AlCl}_3\text{—MeCl}$, где Me — металлы первой главной подгруппы системы, для которых установлено устойчивое существование в парах молекул $\text{Me}[\text{AlX}_4]$ [36, 37].

Все это позволяет отнести предложенную точку зрения к наиболее вероятной, хотя окончательный ответ на этот вопрос может дать масс-спектрометрическое исследование систем типа GaX—GaX_3 . В этом случае также следует ожидать присутствие в парах молекул состава M_2X_2 , M_2X_6 , $\text{M}[\text{MX}_4]$.

Повышенную полимеризацию у тригаллидов подгруппы бора по сравнению с их моногаллидами, вероятно, следует отнести к более высокому сродству к электрону у иона Me^{+3} в молекуле MeX_3 . Снижение степени полимеризации в ряду $\text{AlX}_3\text{—TlX}_3$ также находится в соответствии с этим положением вследствие уменьшения ионизационного потенциала. Резкое уменьшение степени полимеризации у высших галоидных форм элементов третьей и четвертой групп, например $\text{VX}_3\text{—CX}_4$, $\text{AlX}_3\text{—SiX}_4$, связано с возрастанием степени ковалентности связи Me—X , что

существенно снижает стремление к присоединению электрона и, следовательно, обеспечивает повышенную локализацию всей энергии связи внутри молекулы, это и обуславливает взаимодействие между молекулами MeX_4 за счет слабых вандерваальсовских сил.

Литература

- [1] K. I. Palmer, N. Elliot. *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1852, (1938). [2] R. Harris, R. Wood, H. Ritter. *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1351 (1951). [3] В. А. Акишин. Автореф. канд. дисс. М. (1962). [4] П. А. Акишин, Н. Г. Ромбиди, Е. З. Засорин. *Кристаллография*, **4**, 186 (1959). [5] П. А. Акишин, В. А. Наумов. *ЖСХ*, **2**, 3 (1961). [6] К. М. Семенченко, Т. Н. Наумова. *ЖНХ*, **9**, 1316 (1964). [7] А. М. Евсеев, Г. В. Потарская, А. Н. Несмеянов, Я. И. Герасимов. *ЖНХ*, **4**, 2196 (1959). [9] W. Fischer, O. Guberman. *Z. allgen. anorg. Chem.* **227**, 227 (1936). [10] H. Brode. *Amer. Physic.* **37**, 344 (1940). [11] I. Smith, R. Vargon. *Trans. Faraday. Soc.*, **54**, 826 (1958). [12] П. И. Федоров, А. Г. Дударев, Н. Ф. Дробот. *ЖНХ*, **8**, 1287 (1963). [13] I. D. Forrester, A. Lalkin, D. H. Templeton. *Gnong. Chem.* **3**, 67 (1964). [14] В. Н. Фадеев. Автореф. канд. дисс. М., 1964. [15] J. Garton, H. M. Burll. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **4**, 84 (1957). [16] См. *РЖХим*, **1957**, 61992. [17] V. W. Klemm, W. Tilk. *Z. anorg. Chem.*, **207**, 161 (1932). [18] I. D. Corbetl, A. Hershatt, *J. Am. Chem., Soc.*, **80**, 1930 (1958). [19] C. F. Ribling, C. E. Erickson. *J. Phys. Chem.* **67**, 307 (1963). [20] A. S. Hassel. *J. Chem. Soc.*, 1963, 3453. [21] Watanabe, Saito, Shino, Atoji. *Abs. Fist. Congress Internat. Union Crystallography*, **1948**, 30. [22] Watanabe, Atoji, Okaraki. *Acta. Cryst.*, **3**, 436 (1959). [23] *Index to the x-Ray Rowdes Data File „ASFМ“ Special Techn. Reblie 48—H. Philadelphia*, 1959. [24] A. Brukl, G. Ortner. *Z. anorg. allg. Ch.*, **203**, 25 (1932). [25] A. Thiel, H. Luckmann. *Z. anorg. Chem.* **172**, 362 (1928). [26] F. Dunkan. *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 2697 (1928). [27] М. Инграм., Дж. Дроуарг. В. сб. «Исследование при высоких температурах». М.—Л. 1962, стр. 274. [28] У. Д. Верятин, В. П. Маширев и др. Термодинамические свойства неорганических веществ. М., 1965. [29] R. F. Varrow. *Pr. Phys. Soc.* **75**, 993 (1960). [30] В. Н. Фадеев. Канд. дисс. М., 1964. [31] В. Н. Фадеев, П. И. Федоров. *ЖНХ*, **8**, 2007 (1963). [32] В. Н. Фадеев, П. И. Федоров. *ЖНХ*, **9**, 1210 (1964). [33] В. Н. Фадеев, П. И. Федоров. *ЖНХ*, **10**, 1449 (1965). [34] Л. В. Гурвич, Г. А. Хучкурузов и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М., 1962. [35] D. Cubecciotti. *J. Phys. Chem.* **68**, 3835 (1964). [36] E. Dewing. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 269 (1955). [37] R. Porter, E. Leller. *J. Chem. Phys.*, **33**, 858 (1860).