

УДК 541.6:546

## НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ \*

Дж. Ван-Везер

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1108
II. Использование низколежащих орбит в образовании химической связи . . . . .	1111
III. Управление равновесием молекулярных структур . . . . .	1115
IV. Химический анализ полимерных смесей . . . . .	1123

## I. ВВЕДЕНИЕ

Неорганическая химия в значительной мере представляет собой химию высокомолекулярных соединений<sup>1-6</sup>. Однако в большей части научной литературы по неорганическим соединениям за последнюю четверть века это не принято во внимание.

Проблемы, которым посвящены публикации, часто тщательно отбираются с таким расчетом, чтобы избежать излишних усложнений, связанных с образованием высокомолекулярных соединений. Тем не менее физико-химические свойства многих продуктов неорганических реакций, приводившиеся в химической литературе вплоть до 1900 г., совершенно четко указывают на макромолекулярность этих соединений.

В последних работах в области неорганической химии все более четко вырисовывается стремление рассматривать неоргани-

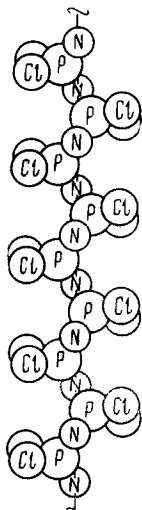


Рис. 1. Конфигурация цепи растянутого полимера фосфонитрилхлорида  $\text{PNCl}_2$

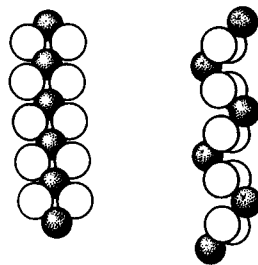


Рис. 2. Плоская полимерная молекула  $\text{PdCl}_2$  и зигзагообразный полимер  $\text{Th}(\text{OH})_2$

ческую химию как химию больших молекул, не ограничиваясь кругом проблем, объясняемых только заменой заместителя при каком-либо одном атоме<sup>1-6</sup>.

Таким образом, мы видим, что неорганические полимеры — это одновременно и очень старые и очень новые объекты исследований.

Интерес, проявляемый в настоящее время к неорганическим полимерам, многие приписывают той материальной поддержке, которую оказы-

\* J. Macromol. Sci. (Chem.), A1 (1), 29 (1967). Перев. с англ. Д. Г. Вальковского.

вают правительства США и Советского Союза в поиске конструкционных материалов, устойчивых к высоким температурам<sup>7</sup>. Однако большая часть опубликованных в последнее время исследований касается лишь небольших молекул, так называемых модельных соединений и небольших колец, т. е. тримеров и тетрамеров, которые ни в коей мере не являются высокомолекулярными соединениями или макромолекулами. По мнению автора статьи, повышение интереса к неорганическим молекулам средних и больших размеров (олигомерам и полимерам) объясняется высоким уровнем развития химической науки, когда создались

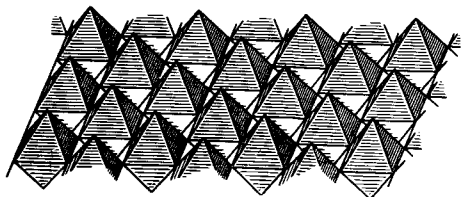


Рис. 3. Плоская поверхность, образованная октаэдрами  $\text{AlF}_6$  в  $\text{NH}_4\text{AlF}_6$  (каждый атом алюминия находится в центре октаэдра, вершины которого образуют атомы фтора)

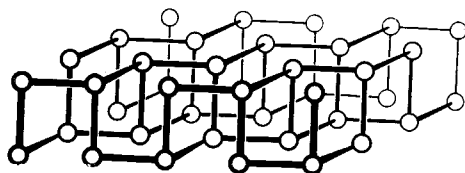


Рис. 4. Расположение атомов в кристаллическом черном фосфоре

благоприятные условия для того, чтобы энергично взяться за разрешение этих сложных проблем.

Другими словами, использование новой или ранее мало применявшейся техники эксперимента<sup>7-11</sup>, а также возрастающее применение высокоскоростных вычислительных машин, необходимое для математического решения уравнений применительно к сложным молекулам,— все это позволило сделать исследования в области неорганической высокомолекулярной химии плодотворными и захватывающими.

Структурная химия неорганических соединений является, в общем, химией равновесных (обратимых) реакций<sup>8, 11-23</sup>. Характер и относительные количества продуктов реакций легче объяснить с помощью констант равновесия, а не кинетическими параметрами, характерными для органической химии. Таким образом, для того чтобы понять область неорганических полимеров, необходимо глубоко освоить термодинамику и смежные дисциплины, в особенности статистическую механику и приложения математического аппарата теории вероятности к анализу молекулярных структур. Поскольку технические приемы получения нужных продуктов реакции в областях химии, зависящих от кинетических параметров, хорошо разработаны, будучи объектом исследований в течение последних ста лет, органики-полимерщики в настоящее время, в общем, способны синтезировать всевозможные высокомолекулярные соединения, например, линейные макромолекулы, так как они наиболее удобны для лабораторного синтеза и теоретического обобщения, а поэтому и для промышленного использования.

Для неорганических полимеров характерна противоположная картина. Здесь исследователь имеет дело с продуктами, выделяемыми при установлении равновесия реакции<sup>8, 11-23</sup> или в состоянии, близком к равновесию; эти продукты соответствуют общей стехиометрии, независимо от поставленной цели синтеза. Например, часто лабораторные попытки получения неорганических высокомолекулярных соединений заканчивались образованием неудобных для переработки аморфных сетчатых структур; неорганические полиэлектролиты были получены и исследованы примерно за целый век до появления теории или хотя бы термина

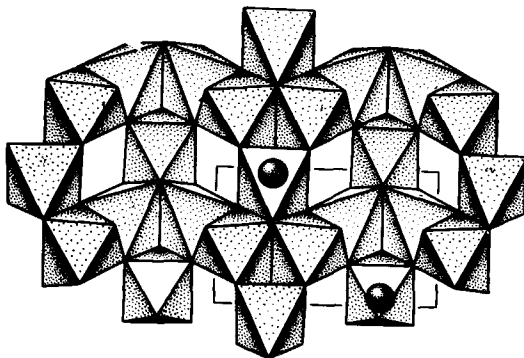
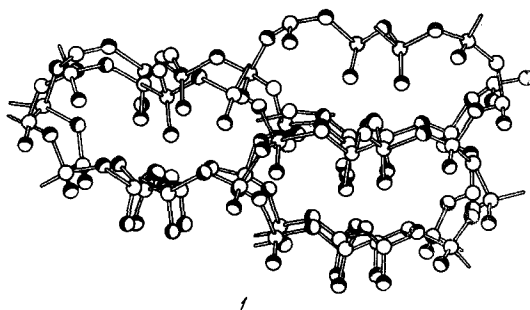
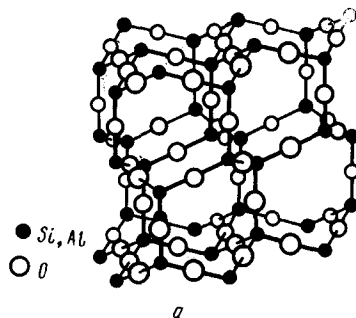


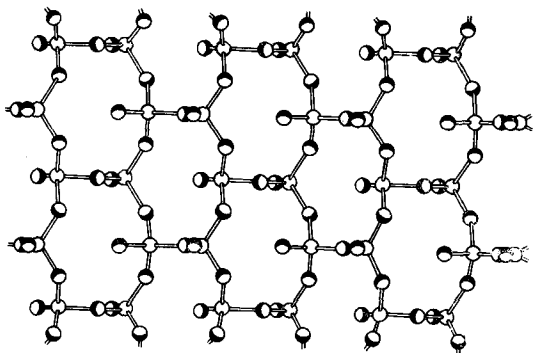
Рис. 5. Часть складчатого слоя, образованного взаимосвязанными октаэдрами  $\text{VO}_5$  в триванадате калия. Два шарика представляют ионы калия, находящиеся между слоями



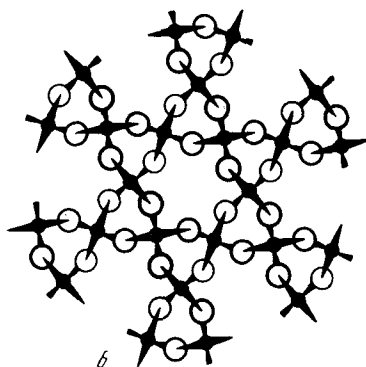
1



a



2



b

Рис. 6

Рис. 7

Рис. 6. Строение двух кристаллических форм  $\text{P}_2\text{O}_5$ . 1 — O-форма; 2 — O'-форма  
 $\bigcirc$ —P,  $\bullet$ —O

Рис. 7. Строение двуокиси кремния: a —  $\beta$ -тридимит, б —  $\beta$ -кварц

«полиэлектrolит». Еще одним характерным примером может служить относящаяся к первой четверти нашего века работа Хаггинса и Брэгга по применению дифракции рентгеновских лучей для объяснения полимерного строения многих силикатных минералов. Эта первоклассная работа, однако, не оказала влияния ни на препаративную неорганическую химию, ни на развитие и применение методов физики полимеров

к неорганическим полимерным веществам. Этот разрыв объясняется тем, что кристаллические соли, построенные из полисиликатных анионов и множества заряженных катионов, при растворении полностью теряют молекулярную структуру полианионов. Следует заметить, что кальциевые и алюминийевые соли органических полиэлектролитов также исключительно трудно исследовать, поэтому в этой области практически нет опубликованных работ.

В таблице приводятся классификация неорганических олигомеров и полимеров по строению и примеры высокомолекулярных соединений, строение которых четко установлено. В таблице, как и в самой статье, «неорганическим» именуется вещество, в котором по крайней мере половина атомов основной цепи отличается от углерода. Есть несколько характерных признаков, отличающих неорганические высокомолекулярные соединения от органических полимеров. Эти характерные черты можно разделить на две основные категории: по участию в химической связи низколежащих орбит и по установлению равновесия молекулярных структур. Ниже обсуждается каждая из этих категорий в отдельности.

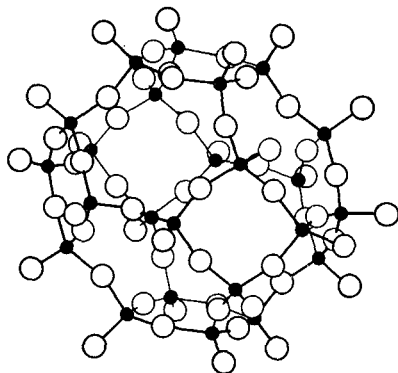


Рис. 8. Кубооктаэдрическая полость, образованная связанными между собой тетраэдрами  $\text{AlO}_4$  и  $\text{SiO}_4$  в некоторых цеолитах и минералах полевого шпата

## II. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НИЗКОЛЕЖАЩИХ ОРБИТ В ОБРАЗОВАНИИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

### *Трехцентровые и четырехцентровые связи*

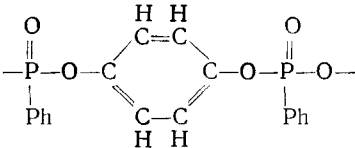
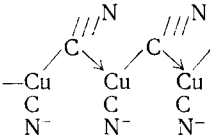
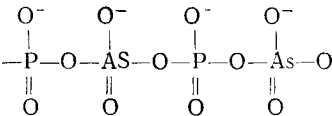
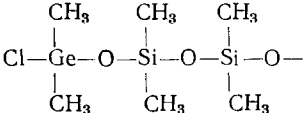
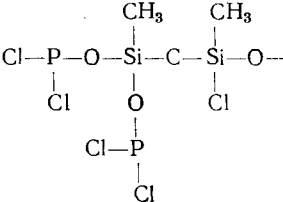
Электроны  $d$ -орбит элементов I периода, например, углерода, не участвуют в образовании химической связи. Поэтому любой элемент I периода может образовать не более четырех  $\sigma$ -связей, соответствующих  $sp^3$ -гибридизации. Элементы I периода от углерода до фтора обладают достаточным количеством электронов для того, чтобы каждый из электронов мог участвовать в образовании химической связи, включая  $s$ ,  $p_x$ - и  $p_y$ -орбиты. Такие элементы, как бор и бериллий, в своих ковалентных соединениях имеют дефицит электронов. Эти элементы могут образовывать связи, не характерные для классической органической химии (химии элементов C, H, N и O в их различных комбинациях).

Поскольку проявляется тенденция к заполнению высших энергетически доступных орбит, даже если это заполнение превышает число имеющихся внешних электронов, то элементы, обладающие дефицитом электронов, образуют необычные для органиков структуры, например, диметилбериллий, построенный в виде длинных цепей (рис. 9). Здесь проявляется так называемое трехцентровое взаимодействие, при котором метильная группа оказывается связанной с двумя атомами бериллия. При трехцентровом взаимодействии происходит частичное перекрытие трех электронных орбит вместо двух, обычное при образовании  $\sigma$ -связи.

Трехцентровое взаимодействие представлено графически на рис. 10. Высокомолекулярные гидриды бора также построены частично с использованием трехцентровой связи  $\text{B}-\text{H}-\text{B}$ . Важную роль играет трехцентровая связь во многих соединениях алюминия. Такая же связь характерна и для многих соединений переходных металлов. Характерным при-

## Классификация неорганических полимеров по их строению

Класс	Подкласс	Структурная формула	Название полимера
Неразветвленные цепи, главным образом с чередованием атомов в цепи	Нейтральные	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \\   \quad   \quad   \\ -\text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{N}- \\   \quad   \quad   \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	Полифосфонитрилхлорид (см. рис. 1)
		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \quad   \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\   \quad   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	Полидиметилсилоксан
		$-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-$	Полисульфиды (сульфаны)
	С анионами по концам цепей	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F} \\   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \\ \text{F}-\text{Sb}-\text{F}-\text{Sb}-\text{F}-\text{Sb}-\text{F}-\text{Sb}-\text{F}- \\   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \\ \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	Пентафторид сурьмы с анионом фтора на концах цепи
Структуры с преимуществом разветвлений	Полианионы	$\begin{array}{c} \text{O}^- \quad \text{O}^- \quad \text{O}^- \quad \text{O}^- \\   \quad   \quad   \quad   \\ -\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O}- \\    \quad    \quad    \quad    \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	Анионы полифосфата
		$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F}^{2-} \quad \text{F} \quad \text{F}^{2-} \quad \text{F} \quad \text{F}^{2-} \\   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \\ -\text{Al}-\text{F}-\text{Al}-\text{F}-\text{Al}-\text{F}- \\   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \\ \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	Анион комплекса фторидаталлия со фторидом алюминия
	Нейтральные	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F} \\   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \\ -\text{As}-\text{O}-\text{As}-\text{O}-\text{As}-\text{O}-\text{As}-\text{O}- \\   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \\ \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	Полиоксифториды мышьяка
	Анионы	$\begin{array}{c} \text{S}^- \quad \text{S}^- \quad \text{S}^- \\   \quad   \quad   \\ -\text{P}-\text{S}-\text{P}-\text{S}-\text{P}-\text{S}- \\    \quad    \quad    \\ \text{S} \quad \text{S} \quad \text{S} \end{array}$	Полифосфотрионаты
Структуры из конденсированных колец с чередованием атомов в кольце	Нейтральные	$\begin{array}{c} \text{Ph} \quad \text{Ph} \quad \text{Ph} \\   \quad   \quad   \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\   \quad   \quad   \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\   \quad   \quad   \\ \text{Ph} \quad \text{Ph} \quad \text{Ph} \end{array}$	Поли(моно)фенилсилоксаны
		$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \\   \quad   \quad   \\ \text{Pd} \quad \text{Pd} \quad \text{Pd} \\   \quad   \quad   \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	Хлористый палладий (см. рис. 2)
		$\begin{array}{c} \text{I} \quad \text{I} \quad \text{I} \\   \quad   \quad   \\ \text{Nb} \quad \text{Nb} \quad \text{Nb} \\   \quad   \quad   \\ \text{I} \quad \text{I} \quad \text{I} \end{array}$	Тетраиодид ниобия
		$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \\   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \\ \text{Nb}-\text{O}-\text{Nb}-\text{O}-\text{Nb}-\text{O}-\text{Nb}-\text{O}- \\   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ -\text{Nb}-\text{O}-\text{Nb}-\text{O}-\text{Nb}-\text{O}- \\   \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	Окситрихлорид ниобия

Класс	Подкласс	Структурная формула	Название полимера
Звенья из нескольких различных атомов с их регулярным чередованием	Нейтральные		Продукт конденсации фенол-фосфодихлорида с гидрохиноном
	Анионы		Комплекс дианнистого калия и цианистой меди
Нерегулярные цепи с несколькими различающимися атомами	Анионы с прямой цепью со случайным распределением нейтральных атомов		Полнарсенато-фосфатный анион
	С закономерным расположением атомов в прямой цепи		Смешанный полидиметилгерманосилоксан с атомами хлора на концах цепи
	С закономерным расположением атомов в разветвленной цепи		Смешанные разветвленные полимеры, в которых кислородными мостиками связаны частицы трехвалентного фосфора и метилсилоксана с атомами хлора на концах цепей
Плиточные полимеры с идентичными слоями	Плоский слой, ионизованный	См. рис. 3	Анион тетрафторалюмината $\text{NH}_4\text{AlF}_6$
	Складчатые (гофрированные) слои не ионизованные	См. рис. 4	Черный фосфор
	Волнистые (рифленые) слои, ионизованные	См. рис. 5	Триванадат калия
Плиточные полимеры с различными слоями	Случайные неионизованные	Нерегулярные, преимущественно плиточного типа структуры, построенные из колец разных размеров (см. рис. 6 для двух кристаллических форм)	Стеклообразная пятиокись фосфора $\text{P}_2\text{O}_5$
	Трехэтажный слой не ионизованный	Слой, состоящий из трех этажей (палуб): этаж гексагональной серы, этаж гексагонального молибдена и этаж гексагональной серы, причем каждый атом молибдена связан с шестью атомами серы	Сернистый молибден $\text{MoS}_2$
Трехмерные сетчатые структуры	Нейтральные с небольшими ячейками	См. рис. 7	Модификации двуокиси кремния $\text{SiO}_2$
	Ионизованные с крупными ячейками	См. рис. 8 для описания элементарной ячейки — сетчатого полимера	Цеолиты, молекулярные сита
	Нейтральные или ионизованные с ячейками различных размеров и с различными дефектами		Стекла, включая силикаты, фосфаты, бораты и т. д.

мером может служить соединение  $[(\text{CH}_3)_4\text{Pt}]_4$ , в котором метильные мо- стики расположены между тремя атомами платины. Здесь проявляется четырехцентровая связь, образованная тремя атомами платины и угле-

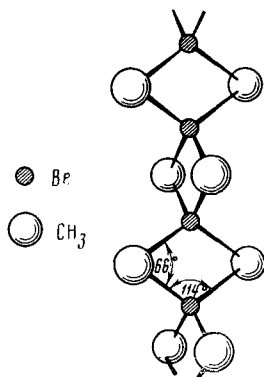


Рис. 9

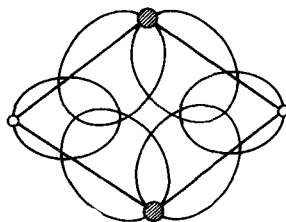


Рис. 10

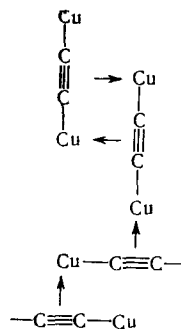


Рис. 11

Рис. 9. Цепная структура диметилбериллия

Рис. 10. Перекрытие электронных орбит бериллия (черные кружочки) и углерода метильных групп (белые)

Рис. 11. Строение ацетиленида меди

родом метильной группы, причем атомы платины расположены слишком далеко друг от друга и не могут реализовать непосредственное взаимодействие с образованием достаточно прочной связи  $\text{Pt}-\text{Pt}$ .

### $\pi$ -Комплексы

В химии неорганических высокомолекулярных соединений хорошо изучены  $\pi$ -комплексные полимеры (включая сэндвичевые соединения). Например, при обработке аммиачных растворов медных солей ацетиленом или монозамещенными ацетиленами образуются желтые осадки, нерастворимые во всех инертных растворителях. Продувание ацетилена через раствор соли меди приводит к количественному образованию соединения  $\text{Cu}_2\text{C}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , для которого принято строение, показанное на рис. 11;  $\pi$ -связи ацетилена поставляют электроны на свободные  $d$ -орбиты меди. Описаны полимеры, содержащие сэндвичевые группировки ферроценового типа в виде боковых групп или в основной цепи. Однако, по нашему мнению, строение этих соединений доказано недостаточно четко.

### Образование связей за счет $d$ -орбит и необычных атомных связей

$d$ -Орбиты атомов элементов II периода (из главных подгрупп) периодической системы (в частности, Si, P и S) не обладают достаточным запасом энергии, чтобы участвовать в образовании связей между элементами. Хотя известны случаи, когда электроны  $d$ -орбит этих элементов участвуют в образовании  $\sigma$ -связей, однако преимущественно эти электроны служат для образования  $\pi$ -связей за счет известных в органической химии процессов  $sp^2$ - и  $sp$ -гибридизации.  $\pi$ -Связь в свою очередь стабилизирует молекулу, частично снижая концентрирование зарядов из-за разницы в электроотрицательностях. Вследствие этого молекулы, содержащие Si, P и S, в основной цепи, наиболее устойчивы к перегруппировкам по сравнению со всеми прочими неорганическими полимерами.

Элементы главных групп четвертого периода таблицы Менделеева (в частности, Sn, Sb, Te и I) проявляют значительно большую (по сравнению со своими аналогами II периода) склонность к вовлечению *d*-орбит в образование  $\sigma$ -связей. Поэтому в химии высокомолекулярных соединений этих элементов чаще встречается октаэдрическая, а не тетраэдрическая координация. Важную роль играет еще обратная координация  $\pi$ -связи. Как и следовало ожидать, элементы III периода по своему поведению занимают промежуточное положение. По своему химическому поведению элементы III периода, как принято считать в настоящее время, напоминают своих аналогов II периода. У элементов подгруппы переходных металлов и элементов, расположенных в нижней части периодической системы, а также редкоземельных элементов, часто наблюдается динамическое равновесие в растворе между молекулами с различными координационными числами (например, равновесие между тетраэдрической и октаэдрической координацией). Атомы кислорода, находящиеся между двумя соседними атомами металла при тетраэдрической координации, могут передавать одну или даже обе пары свободных электронов на внутренние незаполненные орбиты одного или двух других атомов металла, в результате чего увеличивается координационное число элемента, принявшего электроны. Поэтому многие известные элементы обнаруживают координационные числа, ранее неизвестные рядовому химику. Так, галогены и, в частности, фтор может служить таким атомом, образующим более одной связи. Поэтому в химии неорганических полимеров дифункциональность галогенов столь же обычна, как и монофункциональность. Кислород тоже может изменять свою функциональность от монофункционального до тетрафункционального. На рис. 13, б показаны четыре таких тетрафункциональных атома кислорода, симметрично расположенные вокруг центра диаграммы валентных связей. Образовывать устойчивые структуры могут атомы галогенов и кислорода, связанные с тремя или четырьмя соседними атомами элементов. Например, очень чистый пентафторид сурьмы  $(\text{SbF}_5)_n$  представляет собой очень вязкую жидкость, построенную из макромолекулярных цепей  $-\text{Sb}-\text{F}-\text{Sb}-\text{F}-\text{Sb}-\text{F}-$  со следами загрязнений на концах цепи, и, в частности, ионами фтора, образующимися в результате гидролиза и выделения фтористого водорода. За исключением большой склонности к гидролизу, этот полимер весьма устойчив при обычных условиях. В обычной атмосфере при отсутствии восстановителя также довольно стойкими соединениями являются гетерополикислоты (и их соли) на основе Mo, W, V и Cr, даже если они содержат кислород с функциональностью выше двух.

### III. УПРАВЛЕНИЕ РАВНОВЕСИЕМ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР

#### *Препаративная химия*

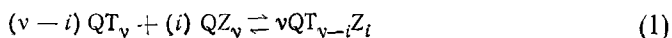
Как и в органической химии, многие реакции синтеза неорганических полимеров проводятся в жидкой фазе. Эти реакции обычно состоят из процессов замещения и обменных процессов. Часто в процессе получения полимеров обнаруживается, что различные молекулы обмениваются частями молекул друг с другом<sup>14-19</sup>. Из двух основных реакций синтеза органических высокомолекулярных соединений, полимеризации и поликонденсации, в химии неорганических полимеров наиболее важна, вероятно, реакция поликонденсации. Так, обычно проводят конденсацию двух соединений  $\text{M}-\text{O}-\text{H}$  с образованием продукта  $\text{M}-\text{O}-\text{M}$  и выделением воды, или же конденсацию соединений типа  $\text{M}-\text{O}-\text{R}$  и  $\text{M}-\text{Cl}$  с образованием продукта  $\text{M}-\text{O}-\text{M}$  и алкилхлорида. Такие процессы

протекают при условии удаления из сферы реакции летучих продуктов (воды, алкилхлорида и т. д.). Если же равновесие реакции сдвинуто в сторону образования продукта  $M-O-M$ , то необходимость удаления летучих продуктов отпадает.

Другой препаративный способ получения полимеров назван полимеризацией с раскрытием цикла. Этот процесс может протекать как по типу полимеризации низкомолекулярных веществ, так и деполимеризации сетчатых (сшитых) полимеров, причем процесс полимеризации-деполимеризации протекает как реакция обмена частями молекул. С другой стороны, может происходить простое размыкание колец с образованием длинных цепей, как при получении нейлона-6 из капролактама в органической химии. Процессы полимеризации в неорганической химии ограничены, как правило, передачей  $\pi$ -электронов или электронных пар на низколежащие энергетические уровни атомов металла. Примерами могут служить  $\pi$ -комплексный полимер (рис. 11) и рассмотренное выше образование галогенных мостиков. Необходимо заметить, что в отличие от полимеризации органических винильных соединений, полимеризация неорганических веществ (за исключением неорганических соединений углерода) редко или почти никогда не сопровождается раскрытием кратных связей.

#### Конкуренция заместителей<sup>8, 11-23</sup>

В первом приближении конкуренция заместителей при данном атоме определяется только атомом заместителя, непосредственно связанным с центральным атомом. В этом отношении группа  $-NH_2$  подобна группе  $-NR_2$  или даже группировке  $-N[Si(CH_3)_3]_2$ . Реакция конкуренции заместителей представлена в общем виде уравнением (1), где заместитель  $T$  обменивается на  $Z$  при центральной частице  $Q$ , имеющей  $v$  замещаемых положений:



где  $i=0, 1, 2$  и т. д.

Реакция может протекать не только при монофункциональных заместителях  $Z$  и  $T$ , но и тогда, когда один из заместителей или оба конкурента полифункциональны.

Изучая условия равновесия реакции обмена монофункциональных заместителей, можно получить достаточные сведения относительно предполагаемых условий равновесия в полимерах. В лабораториях автора хорошо изучена замена монофункциональных метоксильных групп на другие заместители. Полученные данные были использованы при изучении строения полимеров с аналогичными центральными атомами, которые были связаны между собой с помощью кислородных мостиков (кислородные мостики термодинамически близки к метоксильным группам). В этом случае отклонения от случайного распределения заместителей  $T$  и  $Z$ , связанные преимущественно с энтальпией соответствующей реакции (или реакций) типа (1) могут быть вычислены на основании достаточно доступных экспериментальных данных.

В том случае, если  $T$  — монофункциональный заместитель, а  $Z$  — связывающий «мостиковый» атом (т. е. атом, осуществляющий связь с другим  $Q$ -атомом), совокупность атомов (или соединение)  $QT_{v-i}Z_i$  в правой части уравнения (1) представляет лишь часть молекулы, именно ту, которая обычно называется элементарным звеном при функциональности  $i$ . В частном случае, при  $i=0$ , мы имеем дело со структурой  $QT_v$ , называемой островным (незо-) соединением и представляющей собой наименьшую молекулу в этом ряду химических структур. Аналогично,

например, при  $i=3$  частица будет трифункциональной. Такая трифункциональная частица может быть представлена группой с третичным атомом углерода, если  $Q=C$ ,  $\nu=4$ ,  $T=H$  и  $Z$ —связи  $C-C$ , или группой  $AsO_3$ , где  $Q=As$ ,  $\nu=3$ , а  $Z$ —связывающий (мостиковый) атом кислорода. Характер смеси молекул, полученной при образовании полимера, в значительной степени определяется  $(i-1)$  константами равновесия  $K_{fi}$ ,

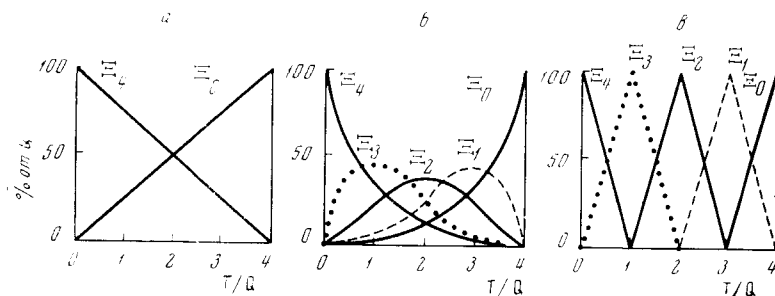


Рис. 12. Свойства структурных единиц  $QT_{\nu-i}Z_i$   $i$ -той функциональности ( $\Xi$ ) в зависимости от концентрации (молярного отношения  $T/Q$ ) на всем протяжении значений  $i$  от  $QT_{\nu}$  до  $QZ_{\nu}$  при  $\nu=4$ . Значения  $K_{fi}$ : а—малые, б—средние, в—большие

причем  $i$ —целые числа от 1 до  $\nu-1$ . На рис. 12 показано, что в двух случаях, при очень больших, или, наоборот, при очень малых величинах  $K_{fi}$ , в смеси при достижении равновесия будут содержаться заметные количества не более двух частиц (или звеньев) различной функциональности.

При очень больших величинах констант равновесия продукт реакции должен содержать только линейные цепи, а также более или менее возможное количество простых циклических молекул в пределах всех молярных отношений  $T:Q$ , находящихся между  $\nu-1$  и  $\nu-2$ , поскольку все звенья, образующие полимерную или циклическую молекулы, должны быть либо моно-, либо дифункциональными. В одном из этих случаев, когда в продуктах реакции нет циклов, длина цепи должна быть очень большой, а молярное отношение  $T:Q$  приближается к величине  $\nu-2$ . С другой стороны, при очень малых величинах мы имеем лишь смесь островных (*незо*-соединений)  $QT_{\nu}$  и наиболее разветвленных звеньев  $QZ_{\nu}$ . Примером последнего может быть соединение, в котором  $Z$ —это связь между двумя атомами  $Q$ , т. е. случай образования цепей из одинаковых атомов. При этом величина  $K_{fi}$  обычно мала, и доминирующими частицами являются островные соединения и структурные единицы с максимум разветвлений, находящихся либо в определенном полимере, либо в циклических структурах, включая соединения, имеющие клеточное строение. Этим объясняется редкость образования цепных неорганических полимеров, за исключением полимеров, полученных в неравновесных условиях, а также таких структур, для которых  $\nu=2$  (например, образование ковалентных связей между бифункциональными атомами серы и селена).

Обработав экспериментальные данные в границах отклонений от случайного распределения заместителей, можно обнаружить, что различные структурные единицы  $QT_{\nu-i}Z_i$  можно сгруппировать в пары, а пары в триплеты. В последнем случае стереохимическая аддитивность не будет соблюдаться, поскольку данный атом может входить в различные конкурирующие группировки атомов, перекрывающих друг друга. Эти данные также можно обработать по отклонениям от закона случая. При

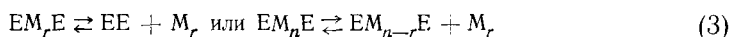
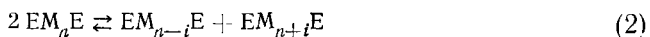
детальной математической разработке этой идеи автор и сотр.<sup>8</sup> ввели понятие «степень тепловой перестройки» (СТП)  $\rho$ .

СТП для линейных цепей (при отсутствии циклов) является критерием наименьших размеров структурных группировок, из которых по закону случая составляется более крупное структурное образование (соединение). Понятие СТП отражает то, что атомы, находящиеся по любую сторону от данной химической связи, оказывают на ее термодинамические свойства тем меньшее влияние, чем дальше от этой связи они находятся.

За небольшим исключением (алифатические углеводороды по термодинамическим данным, полифосфаты по данным бумажной хроматографии и полисульфаты по данным ЯМР) многочисленные экспериментальные результаты по самым различным классам соединений позволяют принять  $\rho=1$ . То есть, можно допустить, что статистическое распределение структурных единиц в более крупных образованиях или молекулах подчиняется закону случая.

### Линейные цепи и простые циклы<sup>20, 21</sup>

Любую систему, для которой  $\nu=2$ , или, как это показано выше (см. рис. 12, б), для которой характерны очень большие значения констант равновесия  $K_{ji}$ , можно рассматривать состоящей исключительно из моно- и бифункциональных составляющих молекулы групп и не содержащей групп с большей функциональностью. Если обозначить монофункциональные группы как  $E$  (*End* — концевая), а бифункциональные как  $M$  (*Middle* — средняя, промежуточная), то равновесие в такой системе (за исключением островных (*незо*-) молекул) можно будет записать уравнениями (2) и (3):



Уравнение (2) описывает равновесие между цепями, т. е. такие реакции, для которых известно распределение по размерам (длине) цепей (без разветвлений). Для  $\rho=1$ , т. е. при случайном распределении структурных единиц, константа равновесия уравнения (2) должна быть равна единице независимо от того, отражает ли она концентрацию структурных единиц или концентрацию молекул. Более того, равновесие между цепями не зависит от степени разбавления, поскольку по обе стороны уравнения реакции находится одинаковое число молекул, способных обмениваться своими частями. Уравнение (3) описывает равновесие между циклическими молекулами (обозначенными  $M_r$ , где  $r$  — размер цикла) и линейными цепями. Очевидно, что с увеличением разбавления равновесие реакции должно сдвинуться вправо. Исходя из тех же статистических предположений, на основании которых константа равновесия реакции (2) была приравнена единице, константу равновесия реакции (3) при  $\rho=1$  можно выразить следующим уравнением:

$$K_r^0 = \frac{[\text{промежуточные звенья в } r\text{-звенных кольцах}]}{(1+D) \{V_2 + (R/2) (V_0 - V_2)\}} \cdot \left[ \frac{[\text{концевые звенья}] + 2 [\text{промежуточные звенья в цепях}]}{2 [\text{промежуточные звенья в цепях}]} \right]^r \quad (4)$$

Здесь  $D$  — разбавление, выраженное через объем разбавителя, отнесенный к объему чистого (неразбавленного) образца,  $V_0$  и  $V_2$  в

*моль/л · моль* — молярные объемы *незо*- и бифункциональных частиц соответственно,  $R$  — общее молярное отношение  $T:Q$ , а все концентрации в квадратных скобках выражены в молярных долях от общего количества структурных единиц. В этом выражении принято, что молярный объем различных структурных единиц прямо пропорционален их функциональности и молярный объем молекулы равен сумме объемов составляющих молекулу структурных единиц (звеньев). Поделив  $K_r^0$  на  $r$ , мы получим обычное выражение константы равновесия для молекул:

$$K_{\text{мол.}} = [M_r] [EE]/[EM_rE]$$

Из нескольких уравнений для реакций (2) и (3) можно найти выражение констант равновесия между циклами различных размеров. После математической обработки системы уравнений получается следующее выражение, предполагающее скручивание больших циклов с образованием малых и, наоборот, слияние малых циклов с образованием больших:

$$M_r \rightleftharpoons M_{r-s} + M_s \quad (5)$$

На основании уравнений (2), (3) и (5) можно сделать следующие выводы: 1) если система содержит незначительное количество циклов, то на нее не влияет степень разбавления; 2) если в системе при умеренных концентрациях раствора содержатся циклические структуры, то разбавление такой системы приведет к сдвигу равновесия в сторону образования циклов. В пределе, при бесконечном разбавлении, равновесие целиком будет сдвинуто в сторону образования циклических структур, причем по достижении равновесия система не будет содержать линейных молекул, а будет целиком состоять из циклов наименьших размеров и *незо*-соединений, если возможно изменение функциональности в соответствии с уравнением (1). Если же функциональность структурных единиц (звеньев) строго определена и неизменна, как например, в случае диалкилсилоксанов с алкильными группами по концам цепи, тогда все монофункциональные звенья будут находиться в виде соединений  $EE$  или димеров, а все бифункциональные — в циклах наименьших размеров. Минимальный размер циклов в данном случае определяется валентными углами и пространственными затруднениями. Наконец, необходимо бесконечно большое время для достижения равновесия при бесконечном разбавлении.

#### *Разветвления и точка гелеобразования*

В присутствии заметного количества структурных единиц с функциональностью выше двух в полимерной смеси могут появляться бесконечные молекулы, занимающие больший или меньший объем системы (измеряемый отношением  $T:Q$ ). Это происходит в тех случаях, когда содержание монофункциональных структурных единиц недостаточно для того, чтобы блокировать все разветвления по крайней мере в одной линейной молекуле.

Для системы, не содержащей циклических структур при  $\rho=1$ , такой состав смеси, при котором начинается гелеобразование, т. е. появление таких бесконечных молекул «от стенки до стенки сосуда», определяется уравнением (6):

$$\sum_{i=0}^{\infty} i(i-2)z_i = 0 \quad (6)$$

где  $z_i$  — доля структурных единиц с функциональностью  $i$  от общего количества присутствующих в смеси структурных единиц. В частном слу-

час, при  $v=6$ , это уравнение имеет следующий вид:

$$z_1 = 3z_3 + 8z_4 + 15z_5 + 24z_6 \quad (7)$$

Таким образом, чтобы избежать образования бесконечно большой молекулы, т. е. чтобы избежать гелеобразования, в системе должно содержаться не менее 24 монофункциональных структурных единиц на каждое гексафункциональное структурное звено, не менее 15 монофункциональных структурных звеньев на каждую пентафункциональную структурную единицу и т. д.

Уравнение (7) может объяснить тот известный факт, что полимерная химия переходных металлов имеет дело чаще всего с некристаллическими аморфными соединениями, подчиняющимися этому уравнению. Характерна в этом смысле, например, ржавчина, аморфная гидроокись железа, строение молекулы которой не поддается экспериментальному определению, поскольку для этого соединения нет инертного растворителя и вещество претерпевает разложение при нагревании (с выделением воды).

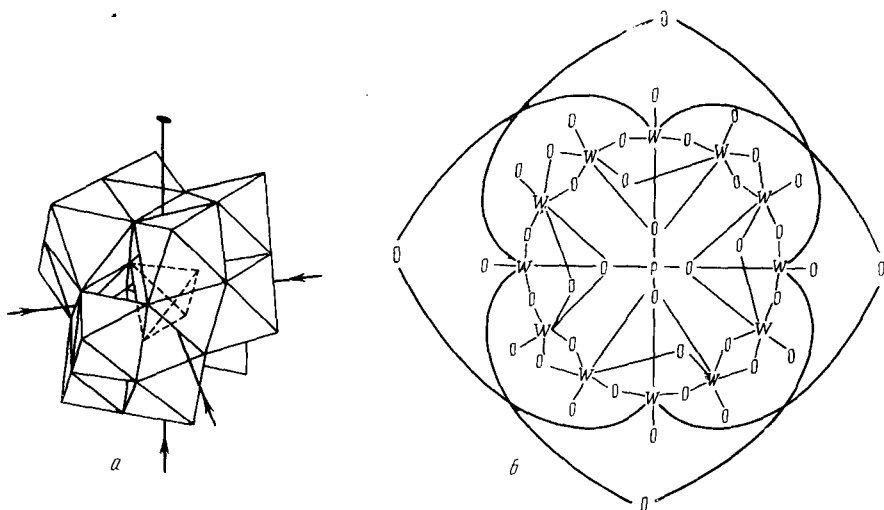


Рис. 13. Анион фосфорновольфрамовой кислоты  $PW_{12}O_{40}^{3-}$ : а — тетраэдр  $PO_4$  (пунктир), окруженный октаэдрами  $WO_6$ ; б — схема химических связей

В присутствии циклических структур точка гелеобразования смеси, содержащей достаточное количество монофункциональных структурных единиц, неминуемо сдвигается в область более низких соотношений  $T:Q$ , поскольку вовлечение циклических участков в построение молекулярных структур снижает количество монофункциональных структурных единиц, необходимых для блокирования разветвлений. На основании уравнений, приведенных в <sup>1</sup>, можно заключить, что в присутствии циклических структур точка гелеобразования может определяться следующим уравнением:

$$\sum_{i=0}^{\infty} i(i-2)z_i = 2c(\sum_{i=0}^{\infty} i^2z_i / \sum_{i=0}^{\infty} iz_i) \quad (8)$$

где  $c$  — число циклообразований (замыканий колец) на одну структурную единицу.

Согласно уравнению (8), чем больше функциональность структурных единиц (звеньев), тем резче сдвигается точка гелеобразования в область

низких значений  $T:Q$ . Этот вывод подтверждается в химии переходных металлов, характерной чертой которых является образование полициклических олигомеров, приведенных на рис. 13.

В районе образования гигантских молекул «от стенки до стенки», помимо образования геля, в смеси обязательно должны содержаться циклы вследствие компактного заполнения пространства. Так, можно показать, что независимо от того, где выбрана исходная точка, в сильно разветвленной молекуле отношение среднего числа линейных участков к числу разветвлений будет быстро возрастать по мере удаления от этой точки, в связи с чем должно происходить образование циклов, вызванное физическим уплотнением.

Можно ожидать, что в этой области молекулы будут содержать довольно крупные циклы, и весьма вероятно, что будет происходить образование конденсированных циклов. Конденсированные циклы обнаружены также в клеточных структурах (построенных по типу птичьей клетки или корзины), столь характерных для неорганической химии. Пример относительно простой структуры, содержащей большое число конденсированных циклов, приведен на рис. 13, который иллюстрирует исключительную сложность схемы связей в молекулах, содержащих переходные металлы в качестве центральных атомов, связанных с мостиковыми заместителями. Поэтому исследователи предпочитают приписывать таким структурам строение объединенных друг с другом октаэдров.

#### *Неорганические полимеры в неравновесном состоянии*

До сих пор обсуждались полимерные системы, находящиеся в равновесии<sup>8, 11-23</sup>. Хотя к этому классу относится большинство неорганических полимеров, однако есть еще много неравновесных неорганических полимеров. Подчиненное кинетическим законам образование таких продуктов может происходить согласно следующим нестационарным методам: 1) пропускание газа через дугу с тлеющим электрическим разрядом (при этом часто образуется твердый полимер); 2) пропускание газа над разогретым твердым веществом (одним из элементов) и затем быстрое охлаждение продукта; 3) проведение реакции в трубке с резким изменением условий (параметров). Такими методами, как правило, получают полимеры, имеющие неорганическую цепочку из связанных друг с другом одинаковых атомов. Обычно такие полимеры, даже в виде жестких молекул с поперечными связями, неминуемо претерпевают перегруппировку, медленную при хранении и быструю при нагревании. Например, в цепочках из атомов кремния, несущих боковые алкоксильные группы при каждом атоме, происходит внедрение атома кислорода между двумя соседними атомами кремневой цепочки, а алкильная группа оказывается присоединенной непосредственно к атому кремния.

Аналогично этому, боковая метильная группа полимера, основная цепь которого построена из атомов кремния, может при определенных условиях образовать метиленовый мостик между соседними атомами кремния; вместо метильной группы при атоме кремния остается водород. Подобным же образом полимеры, построенные из атомов фосфора, если они несут боковые заместители, не являющиеся органическими группами, также быстро перегруппировываются, образуя при этом смесь *незосоединений* и полимеров, приближающихся по строению к красному фосфору. Все эти реакции не противоречат обсуждавшимся выше положениям, согласно которым для полимеров, построенных из цепочек одного атома, величины констант равновесия  $K_{fi}$  весьма малы (см. стр. 1117). Цепочка из углеродных атомов представляет собой аналогич-

ный случай неравновесной системы, для которой мало значение  $K_{fi}$ . Несмотря на то, что такие цепи исключительно стабильны при обычных температурах, они обугливаются при высоких температурах, когда приходят в действие силы, вызывающие установление равновесия.

Сильно сшитые неорганические полимеры, будучи даже очень лабильными, часто находятся в неравновесном состоянии, так как скорость установления равновесия в значительной мере снижена, поскольку она определяется диффузионными процессами. За примерами далеко ходить не приходится — это огромное количество аморфных твердых продуктов с дробным (нестехиометрическим) соотношением компонентов, где небольшие количества таких элементов, как O, N и H находятся в комбинации с избытком таких элементов, как Si, P и As. Например, полимерные гидриды фосфора быстро перегруппировываются и образуют незосоединение  $\text{PH}_3$  и сшитый (сетчатый) полимер неопределенного состава, которому в ранних работах приписывали брутто-формулу  $\text{P}_2\text{H}$ . В зависимости от условий опыта (температуры и длительности нагревания, положения участка полимера, вакуумирования) —  $\text{P}_2\text{H}$ -полимер может иметь самые различные молярные соотношения P:H, начиная с 1,5 и кончая очень большими величинами. Когда это соотношение достигает значений 5—10, полимер обычно называют красным фосфором, а не гидридом фосфора.

#### *Кинетика установления равновесия*

Главное характерное отличие органической химии от неорганической состоит, как правило, в малой скорости, с которой органические соединения в жидкой фазе приходят к равновесному соотношению. Для неорганических соединений характерна средняя или очень большая скорость установления равновесия. Так, полупериод обмена<sup>14, 20, 21, 24–26</sup> полимерных молекул в жидкой фазе, состоящей из цепочек, в которых атомы кремния или четырехкоординационные атомы фосфора чередуются с другими атомами, обычно варьируется от недели при комнатной температуре до одного — двух месяцев при 200°, в зависимости от характера боковых заместителей, а также от характера мостиковых атомов, находящихся между двумя соседними атомами кремния или фосфора и от наличия катализаторов. Такие же структуры, содержащие в основной цепи олово или третичные атомы мышьяка, имеют при комнатной температуре и прочих равных условиях полупериод обмена от 10<sup>-3</sup> до 1 сек.<sup>15, 16, 22, 27</sup>

Величины  $K_{fi}$  для структур, построенных из углеродных цепочек, малы. Кроме того, углеродные атомы проявляют довольно уникальное свойство образовывать ненасыщенные связи (т. е. способность к переходу атома углерода к низшей координации, соответствующей переходу валентных электронов с  $\sigma$ - на  $\pi$ -орбитали). По этим причинам химик, привыкший к органическим соединениям, ставит знак равенства между химической лабильностью и «процессами деструкции». Под этим обычно подразумеваются реакции, подобные карбонизации (обугливанию) с образованием летучих продуктов, протекающие при достаточно высокой температуре. Однако для равновесных полимеров такая ситуация вовсе не характерна. Например, плавление силикатного или фосфатного стекла, при котором процессы обмена частями внутри или между молекулами протекают в бешеном темпе, практически неограниченно стабильно в условиях обычной окислительной атмосферы и при хранении в емкостях, футерованных твердым стеклом. И наоборот, многие неорганические полимеры благодаря своей лабильности активно реагируют с атмосферной влагой. Так, «неорганический каучук»,  $\text{PNCl}_2$ , известный уже много лет (рис. 1), является по существу хлорангидридом. При реакции с вла-

гой воздуха происходит выделение хлористого водорода и одновременно сшивание полимера за счет образования кислородных мостиков.

Хотя механизм реакций на определенных стадиях может иметь массу особенностей, тем не менее можно сделать широкие обобщения, касающиеся скоростей обменных процессов в ходе установления равновесия, а также химических свойств неорганических полимеров. Эти обобщения сводятся к следующим положениям:

1. Связи между атомами углерода и атомами другого элемента, которые приводят к заполнению энергетически доступных орбиталей, как правило, являются наиболее стабильными связями этого элемента. Связи между этим элементом и другими элементами, приводящие к заполнению доступных орбит, будут тем ниже по стабильности, чем дальше от углерода находится место второго элемента в периодической системе. Для кремния в соответствии с этим правилом получаем следующий ряд (в порядке увеличения реакционной способности):  $\text{Si}-\text{C} < \text{Si}-\text{Si}$ ,  $\text{Si}-\text{P}$ ,  $\text{Si}-\text{N} < \text{Si}-\text{Ge} < \text{Si}-\text{S}$ ,  $\text{Si}-\text{Se}$ ,  $\text{Si}-\text{Te}$  и т. д.

2. Атомы, имеющие вакантные энергетически доступные орбиты (а именно, переходные элементы главных подгрупп II и III группы в низшем координационном состоянии) часто проявляют высокую реакционную способность, так что полупериод обмена фрагментом молекул в чистой жидкости оценивается величинами порядка  $10^{-4}$  сек. Комплексы платины в виде квадрата являются исключением из этого правила.

3. При очень больших значениях  $\Delta H$  скорость реакции значительно выше значений, ожидаемых в обычных случаях. Часто явление гелеобразования осложняется кинетическими эффектами, затрудняющими изучение этого явления. Так, в тех полимерах, где происходит быстрый обмен частями молекул, можно наблюдать текучесть (подвижность) и после гелеобразования<sup>15</sup>, что объясняется образованием и разрушением связей. К этому явлению относится и релаксация напряжений, протекающая по такому же механизму.

В химии неорганических полимеров довольно часто наблюдается ложная или кинетическая точка гелеобразования. Так, при полимеризации клеточной молекулы  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  с раскрытием цикла часто сначала образуются сшитые (сетчатые) полимеры, соответствующие при достижении равновесия низкомолекулярным смесям.

#### IV. ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ

Как уже указывалось, молекулы многих неорганических полимеров легко обмениваются своими фрагментами. Часто этому сопутствуют высокая реакционная способность полимеров, например, по отношению

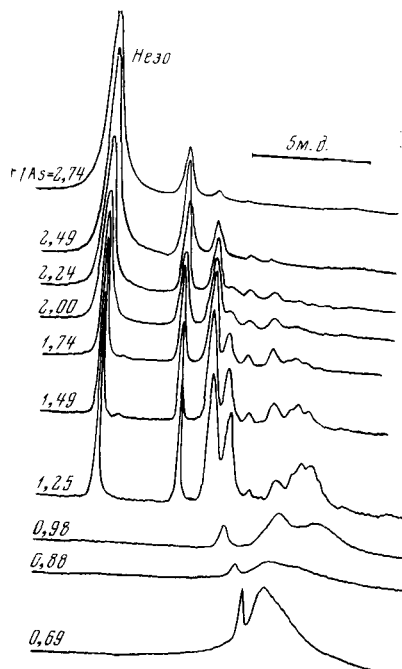


Рис. 14. Спектр ЯМР ядер  $\text{F}^{19}$  для равновесных смесей  $\text{AsF}_3$  и  $\text{As}_2\text{O}_3$  при различных отношениях  $\text{F}/\text{As}$ . Интерпретация спектров в свете образования мостиков  $\text{As}-\text{O}-\text{As}$  см. <sup>15</sup>

к атмосферной влаге. В соответствии с этим приходится применять быстрые методы анализа и все необходимые меры, чтобы избежать искажения истинных значений измеряемых величин. Действительно, по лабильности и общей чувствительности к различным воздействиям неорганические полимеры гораздо ближе к биологическим полимерам, чем к обычным синтетическим органическим. Так, биологические полимеры содержат в своем составе преимущественно кислород, серу, азот (образуются эти связи *in vivo* как результат равновесных процессов), т. е. «неорганические» компоненты, которые и придают лабильность всей системе.

Исключительно плодотворным для изучения неорганических соединений (начиная с неизо-соединений и кончая областью высокомолекулярных полимеров) оказался метод ЯМР. Могут применяться и другие спектральные методы, например, снятие спектров Рамана, но их данные не так легко интерпретировать, как данные ЯМР.

В исследовании неорганических полимеров очень перспективны широко применяемые в биохимии методы бумажной, тонкослойной, колонной хроматографии и другие.

До сих пор при изучении неорганических полимеров только стремились заменить гипотезы и предположения данными инструментального анализа, но теперь ситуация в корне изменяется и все шире используются точные физические методы исследования молекулярного строения и оценки физических свойств неорганических полимеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley-Interscience, N. Y., 1962.
2. F. G. R. Gimblett, *Inorganic Polymer Chemistry*, Butterworth, London, 1963.
3. Неорганические полимеры, под ред. Ф. Стоуна и В. Грэхема, «Мир», М., 1965.
4. D. N. Hunter, *Inorganic Polymers*, Wiley, N. Y., 1963.
5. M. F. Lappert, G. J. Leigh (eds.), *Developments in Inorganic Polymer Chemistry*, Elsevier, N. Y., 1962.
6. *Inorganic Polymers*. Chem. Soc. (London), Spec. Publ., № 15 (1961).
7. High Temperature Resistance and Thermal Degradation of Polymers. Soc. Chem. Ind. (London), Monograph № 13, 1961.
8. D. W. Matula, L. C. D. Groenweghe, J. R. Van Wazer, *J. Chem. Phys.*, **41**, 3105 (1964).
9. J. R. Van Wazer, L. C. D. Groenweghe, *NMR in Chemistry*, Academic, N. Y., 1965, стр. 283—298.
10. J. R. Van Wazer, D. Grant, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1450 (1964).
11. K. Moedritzer, J. R. Van Wazer, *Inorg. Chem.*, **4**, 893 (1965).
12. J. R. Van Wazer, *Am. Scientist*, **50**, 450 (1962).
13. J. R. Van Wazer, K. Moedritzer, *Angew. Chem.*, **5**, 341 (1966).
14. K. Moedritzer, J. R. Van Wazer, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 802 (1964).
15. J. R. Van Wazer, K. Moedritzer, D. W. Matula, Там же, **86**, 807 (1964).
16. M. D. Rausch, J. R. Van Wazer, K. Moedritzer, Там же, **86**, 714 (1964).
17. D. Grant, J. R. Van Wazer, Там же, **86**, 3012 (1964).
18. K. Moedritzer, J. R. Van Wazer, Там же, **87**, 2360 (1965).
19. J. R. Van Wazer, D. Grant, C. H. Dungan, Там же, **87**, 3333 (1965).
20. J. R. Van Wazer, K. Moedritzer, *J. Chem. Phys.*, **41**, 3122 (1964).
21. K. Moedritzer, J. R. Van Wazer, C. H. Dungan, Там же, **42**, 2478 (1965).
22. J. R. Van Wazer, K. Moedritzer, M. D. Rausch, Там же, **42**, 3302 (1965).
23. H. K. Hofmeister, J. R. Van Wazer, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 1201 (1964).
24. E. Schwarzmanna, J. R. Van Wazer, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 365 (1961).
25. E. Schwarzmanna, J. R. Van Wazer, Там же, **82**, 6009 (1960).
26. L. C. D. Groenweghe, J. H. Payne, J. R. Van Wazer, Там же, **82**, 5305 (1960).
27. K. Moedritzer, J. R. Van Wazer, *Inorg. Chem.*, **3**, 943 (1964).

Центральный научный отдел  
Монсанто К°, Сан Луи, штат Миссури,  
США