

УДК 546.26—162

СЛОИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГРАФИТА СО ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Ю. Н. Новиков и М. Е. Вольпин

В обзоре рассмотрены методы синтеза, строение, термодинамические, физические и химические свойства слоистых соединений графита (ССГ) со щелочными металлами. На основе рассмотренного материала показано, что ССГ со щелочными металлами близки по методам синтеза, строению и свойствам к комплексам ароматических углеводородов со щелочными металлами.

Библиография — 100 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1568
II. Синтез слоистых соединений графита со щелочными металлами	1569
III. Термодинамические свойства слоистых соединений графита со щелочными металлами	1574
IV. Строение слоистых соединений графита	1577
V. Физические свойства и природа связи	1583
VI. Химические свойства	1588

1. ВВЕДЕНИЕ

Графит — аллотропическая модификация углерода, имеющая слоистую структуру. Атомы углерода в графите располагаются в параллельных плоскостях, причем в каждой плоскости атомы углерода образуют сетку из шестиугольников с расстоянием С—С, равным 1,415 Å, что близко к длине связи С—С в молекуле бензола (1,397 Å). Расстояние между параллельными плоскостями в графите равно 3,35 Å и несколько меньше ван-дер-ваальсовой толщины ароматических молекул (3,40—3,5 Å). Отсутствие химической связи между параллельными углеродными слоями в графите делает возможным внедрение моноатомных или мономолекулярных слоев различных веществ с образованием так называемых слоистых или ламинарных соединений графита. Слоистые соединения с графитом могут образовывать щелочные металлы, галогены, сильные кислоты и галогениды металлов.

Настоящий обзор посвящен рассмотрению слоистых соединений графита со щелочными металлами. Полученные впервые в 1962 г., эти соединения привлекли пристальное внимание исследователей, поскольку они имеют много общего как с «твердыми растворами», так и с комплексами щелочных металлов с ароматическими углеводородами. Из-за своеобразного строения слоистых соединений графита со щелочными металлами они обладают рядом интересных свойств. Так, слоистые соединения графита с калием, рубидием и цезием являются сверхпроводниками, реагируют с водородом и азотом, катализируют конверсию орто-водорода в пара-водород, катализируют реакции изомеризации и полимеризации олефинов. Нами рассмотрены методы синтеза слоистых соединений графита со щелочными металлами, их строение, термодинамические, физические и химические свойства.

II. СИНТЕЗ СЛОИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГРАФИТА СО ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

До последнего времени единственным методом синтеза слоистых соединений графита (ССГ) со щелочными металлами было нагревание смеси графита и щелочного металла в запаянной ампуле. Этим путем Фреденхаген с сотр.¹ впервые синтезировали соединения графита с К, Rb и Cs. При температуре 300° они получили продукт состава C_8M , а при температуре 360—400° — соединение $C_{16}M$. Эти же авторы² исследовали

ТАБЛИЦА 1

Состав ССГ с калием в зависимости от условий реакции

Температура графита, °С	Температура калия, °С	Давление паров калия, мм рт. ст.	Состав ССГ	Ссылки на литературу
400	320	0,51	C_9K	2
	293	0,20	$C_{18}K$	
450	340	0,91	C_9K	2
	324	0,51	C_8K	
250—310	250	0,06	C_8K	3, 4, 5
390—425	250	0,06	$C_{24}K$	3, 4, 5
490	250	0,06	$C_{40}K$	3, 4, 5

способность калия внедряться в графит в зависимости от давления паров калия. При постоянной температуре графита (400 или 450°) авторы варьировали температуру расплава калия от 200 до 400—440° и получили ССГ состава C_9K и $C_{18}K$ (табл. 1).

Из табл. 1 видно, что соединение C_9K можно получить при температуре графита как 400, так и 450°, но с повышением температуры графита необходимо увеличивать давление паров калия (т. е. температуру расплава).

В отличие от Фреденхагена, Херольд³⁻⁵ исследовал реакцию калия с графитом при постоянной температуре калия (250°), меняя температуру графита от 250 до 600°. На изобаре системы графит — калий (рис. 1) имеются три площадки при соотношении К/С (число α -атомов К, приходящихся на один α -атом С), равном 0,125; 0,042 и 0,025, что соответствует трем соединениям состава C_8K ; $C_{24}K$ и $C_{40}K$. Соединения с меньшим содержанием калия автору получить не удалось.

Рудорф и Шульц⁶ при нагревании в вакууме в запаянных ампулах смеси щелочного металла с графитом при 300—400° синтезировали большое число слоистых соединений графита с калием и рубидием: C_8K ; $C_{17,7}K$; $C_{21,3}K$; $C_{26,2}K$; $C_{27,7}K$; $C_{28,4}K$; $C_{29,3}K$; $C_{30,4}K$; $C_{32,7}K$; $C_{35,9}K$; $C_{38,3}K$; $C_{40,2}K$; $C_{41,3}K$; $C_{43,9}K$; $C_{44,6}K$; $C_{45,6}K$; $C_{47,9}K$; $C_{52,5}K$; $C_{56,9}K$; C_8Rb ; $C_{8,6}Rb$; $C_{16,0}Rb$; $C_{24,3}Rb$; $C_{25,0}Rb$; $C_{34,8}Rb$; $C_{37,4}Rb$; $C_{50,5}Rb$; $C_{16,2}Rb$.

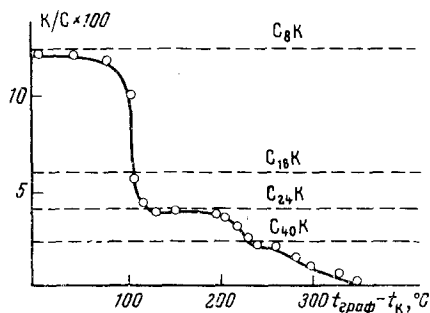


Рис. 1. Зависимость состава слоистых соединений графита с калием от разности температур графита и калия³⁻⁵

Отмерс и Розе⁷ видоизменили этот метод, применив сплав K—Na, что позволило снизить температуру реакции и получить соединения состава C_8K ; $C_{24}K$; $C_{36}K$; $C_{48}K$; $C_{60}K$. Внедрения натрия в графит не наблюдалось.

Салзано и Аронсон^{8,9} при исследовании термического разложения ССГ с K, Rb и Cs состава C_8M обнаружили, что между соединениями C_8M и $C_{24}M$ существует соединение $C_{10}M$. Однако соединения такого состава устойчивы только при повышенной температуре: $C_{10}K$ устойчиво при -315° ; $C_{10}Rb$ — 293° и $C_{10}Cs$ — 324° .

Получить ССГ с Li и Na непосредственной реакцией графита с парами металлов долгое время не удавалось^{1,2,6}. Мак-Доннел, Пинк и Уббелоде¹⁰, а также Хенниг¹¹ считают, что образование ССГ с Li и Na невозможно, так как восстановительные потенциалы этих металлов меньше восстановительного потенциала K. Доводом в пользу такой точки зрения считали наблюдения Херольда⁵, что при действии на графит сплава Na с Cs образуется ССГ, содержащее и Na и Cs (отношение Na : Cs = 0,12), так как восстановительный потенциал сплава больше, чем металлического натрия. В случае сплава калия с натрием соответствующее ССГ не образуется.

Однако Ашер и Уилсон¹² показали, что при нагревании смеси графита с расплавленным натрием в атмосфере гелия образуется одно и то же ССГ с натрием $C_{64-68}Na$, состав которого не зависит от температуры ($120-500^\circ$) и продолжительности реакции (от 15 мин. до 6 час).

Дзурус, Хенниг и Монтет¹³ не смогли воспроизвести данные Ашера и Уилсона¹² и поставили под сомнение существование ССГ с натрием. Однако Рехт с сотр.¹⁴, исследуя способность графита поглощать пары натрия, подтвердили данные¹² и показали, что при 450° в течение 7 дней образуется ССГ $C_{64}Na$. Кроме того, Рехт установил, что малая степень внедрения натрия обусловлена в основном кинетическими причинами, поскольку понижение температуры приводит к увеличению равновесного содержания натрия в графите, но значительно снижает скорость реакции, так что при температуре ниже 400° равновесия достигнуть чрезвычайно трудно.

ССГ того же состава ($C_{64}Na$) получил Слиппи¹⁵ при электролизе расплава нитрата натрия с графитовым катодом при 400° в атмосфере аргона. Автор, так же как и Хенниг¹³, считает, что эту реакцию катализирует кислород, хемосорбированный на графите. При изучении зависимости диамагнетизма соединений от количества внедрившегося натрия Слиппи обнаружил соединение, содержащее 1,95% Na, что соответствует формуле $C_{96}Na$.

Небольшое количество лития внедрялось в графит⁵ при электролизе расплава эквимолекулярной смеси KCl и LiCl с графитовым катодом при 400° . Однако Херольд⁵ нашел, что при нагревании лития с графитом в высоком вакууме при 500° внедрение лития в графит более значительно. Так, нагревание в течение нескольких часов приводит к образованию продукта, которому автор приписал формулу C_4Li . Продукт содержит примесь карбида лития, увеличение времени реакции до пяти суток приводит к полному превращению лития в карбид.

В 1965 г. Жуза и Уэл¹⁶ исследовали реакцию графита с парами лития и установили, что в зависимости от условий реакции образуются ССГ состава C_4Li ; $C_{12}Li$; $C_{81}Li$, которые содержали примеси карбида лития и других ССГ с литием.

Багоунн, Жерар и Херольд¹⁷ воспроизвели результаты Жуза и Уэла¹⁶ и, кроме того, получили два новых ССГ состава $C_{36}Li$ и $C_{72}Li$.

Таким образом, непосредственной реакцией можно получить ССГ графита со всеми щелочными металлами, причем в случае К; Rb и Cs получен весь набор ССГ от C_8M до $C_{60}M$, в случае лития полученный ряд начинается от соединения C_4Li и кончается $C_{72}Li$. Для натрия такой ряд начинается от $C_{64}Na$. Это, по-видимому, связано с тем, что не найдены условия для синтеза ССГ с натрием с высоким содержанием металла.

Однако кроме рассмотренных методов получения ССГ со щелочными металлами возможен и принципиально иной способ с использованием ароматической природы углеродных слоев графита.

В настоящее время хорошо известно, что ароматические углеводороды (нафталин, антрацен, коронен и др.) способны реагировать со щелочными металлами в сильно ионизирующих растворителях с образованием ароматических анион-радикалов^{18, 19}. Такими растворителями могут быть аммиак, амины, диметоксизтан, гексаметапол и др., причем положение равновесия и скорость реакции при прочих равных условиях существенно зависят от окислительно-восстановительных потенциалов ароматических углеводородов. Пауль, Липкин и Вейсман²⁰, а также Хойтинк с сотр.²¹ определили окислительно-восстановительные потенциалы ароматических углеводородов и расположили эти углеводороды по их сродству к электрону. Данные Хойтинка²¹ представлены в табл. 2, где E — потенциал восстановления, соответствующий образованию моноаниона.

ТАБЛИЦА 2

Окислительно-восстановительные потенциалы различных ароматических углеводородов по сравнению с дифенилом

Углеводород	E, e	Углеводород	E, e
Дифенил	0	1, 2, 5, 6-Дибензантрацен	0,69
Нафталин	0,09	Коронен	0,70
Фенантрен	0,17	Перилен	1,12
Хризен	0,38	Тетрацен	1,28
Пирен	0,60		

Из табл. 2 следует, что электронное сродство возрастает с увеличением числа конденсированных ароматических циклов в молекулах углеводородов. Поэтому потенциал восстановления графита — соединения с бесконечным числом ароматических ядер в плоскости — должен быть наивысшим из всех конденсированных ароматических углеводородов. В таком случае появляются два новых пути синтеза слоистых соединений графита со щелочными металлами: 1) реакцией графита с растворами щелочных металлов; 2) реакцией графита с растворами ароматических анион-радикалов (дифенила, нафталина, бензофенона и др.).

Возможность синтеза слоистых соединений графита со щелочными металлами при действии растворов металлов на графит показали Рудорф, Шульц и Рубиш²²⁻²⁴. Авторы исследовали реакцию графита с растворами Li, Na, K, Rb и Cs в аммиаке, метиламине, пиридине и определили, что при температуре $-100 \div -50^\circ$ наряду со щелочным металлом в графит внедряется растворитель в количестве ~ 2 моля на 1 атом щелочного металла. Используя различные количества щелочных металлов, авторы получили большой ряд ССГ, перечисленных ниже, где Rуг — пиридин:

$C_{10,6} Li (NH_3)_{1,6}$	$C_{12,5} K (NH_3)_{2,1}$	$C_{13,4} Na (NH_3)_{2,0}$
$C_{13,6} Li (NH_3)_{2,2}$	$C_{12,3} K (NH_3)_{2,3}$	$C_{16,5} Na (NH_3)_{2,2}$
$C_{15,6} Li (NH_3)_{2,0}$	$C_{23,4} K (NH_3)_{2,3}$	$C_{20,5} Na (NH_3)_{2,2}$
$C_{28,8} Li (NH_3)_{1,7}$	$C_{11,4} K (CH_3NH_2)_{1,0}$	$C_{26,9} Na (NH_3)_{2,3}$
$C_{12,1} Li (CH_3NH_2)_{1,9}$	$C_{12,2} K (Pyr)_{1,0}$	$C_{11,9} Rb (NH_3)_{2,0}$
$C_{28} Li (H_2NCH_2CH_2NH_2)_{1,0}$	$C_{20,9} K (Pyr)_{0,84}$	$C_{13,8} Rb (NH_3)_{2,1}$
		$C_{12,8} Cs (NH_3)_{2,2}$

Кроме того, Рудорф²⁴ установил, что обработка ССГ с К, Rb и Cs жидким аммиаком приводит к образованию тройных ССГ графит — щелочной металл — аммиак. Интересно отметить, что из соединения C_8K часть калия переходит в раствор и образуется ССГ состава $C_{12,5}K(NH_3)_2$. Обработка же соединения $C_{24}K$ жидким аммиаком практически не приводит к вымыванию калия из графита и отношение $C : K$ сохраняется равным $\sim 28 : 1$, т. е. вещество имеет формулу $C_{28}K(NH_3)_{2,8}$. Количество внедрившегося растворителя зависит от размера его молекулы. Так, для ССГ с калием и аммиаком отношение $K : S = 1 : 2$, а в случае метиламина и пиридина $K : S = 1 : 1$ (S — молекула растворителя).

Гиндероу и Сеттон²⁵ использовали для получения ССГ с Li и Na растворы этих металлов в гексаметаполе. Голубые растворы этих металлов реагируют с графитом в течение нескольких секунд и образуют ССГ состава $C_{32}Li(S)$ и $C_{27}Na(S)$, где S — молекула гексаметаполя. Попытки получить этим путем ССГ с К, Ca, Mg, Yb оказались безуспешными²⁵.

ТАБЛИЦА 3

Состав продуктов внедрения щелочных металлов в графит при действии раствора нафталин — щелочной металл в ТГФ

Графит мадагаскарский (чешуйчатый)	Графит цейлонский (тонкоизмельченный)
$C_{41,5 \pm 1,5} Li$	$C_{17,5 \pm 1,5} Li$
$C_{120 \pm 4} Na$	$C_{30,5 \pm 1,5} Na$
$C_{81 \pm 2} K$	$C_{24,5 \pm 1} K$

Из этих четырех металлов только К слабо растворим в гексаметаполе, однако раствор неустойчив и результаты трудно воспроизводимы. Стабилизация раствора добавлением бензола²⁶ приводит к образованию интенсивно красного раствора, из которого графит не адсорбирует металл.

Основываясь на принципах, изложенных выше, Стейн, Поленард, Бонеттен и Голэ²⁷⁻³¹ экспериментально показали возможность син-

теза ССГ со щелочными металлами обменной реакцией графита с ароматическими анион-радикалами. Авторы³¹ нашли, что при обработке графита 0,114—1,0 N раствором соединения нафталин — щелочной металл в ТГФ образуются ССГ, состав которых зависит от образца графита (см. табл. 3).

Состав слоистых соединений определяли разложением их кислотой. Последующие исследования²⁷⁻²⁹ показали, что:

1. Равновесное количество щелочного металла, внедренного в графит, не зависит от природы анион-радикала (нафталин, дифенил, фенантрен). Однако скорость установления равновесия чувствительна к применяемому анион-радикалу. Так, например, равновесие реакции $AgH^-Li^+ + \text{графит} \rightleftharpoons AgH + \text{графит}^-Li^+$ устанавливается быстрее, если AgH^- — дифенил, чем в случае AgH^- — нафталин²⁸. По мнению авторов, эти данные согласуются с влиянием электрохимического потенциала, поскольку восстановительный потенциал нафталина по отношению к дифенилу равен +0,9 в.

2. Скорость внедрения металла в графит меняется во время реакции. Так, при действии раствора калий-нафталина на графит за первые 5 часов внедряется 80% от максимально возможного количества калия. Остальные 20% внедряются в течение 35—45 часов.

3. Количество внедренного металла зависит от образца графита, причем в порошкообразный цейлонский графит внедряется гораздо больше металла, чем в чешуйчатый мадагаскарский.

4. При внедрении щелочного металла в графит ни ТГФ, ни нафталин не внедряются в графит. Этот факт авторы установили при хроматографическом исследовании продуктов экстракции при комнатной температуре.

Однако в дальнейшем работами других авторов, 3-е и 4-е из этих

ТАБЛИЦА 4

Сравнение методов анализа продуктов внедрения щелочного металла в графит (указан состав ССГ по данным анализа)

Металл	Графит цейлонский		Графит мадагаскарский	
	анализ раствора	анализ соединения	анализ раствора	анализ соединения
Li	$\text{LiC}_{17,6 \pm 1,0}$	$\text{LiC}_{17,5 \pm 1,5}$	$\text{LiC}_{18,8 \pm 1,0}$	$\text{LiC}_{43 \pm 3}$
Na	$\text{NaC}_{30,5 \pm 0,5}$	$\text{NaC}_{30,5 \pm 0,5}$	$\text{NaC}_{50,5 \pm 1,5}$	$\text{NaC}_{121 \pm 5}$
K		$\text{KC}_{24,5 \pm 1,0}$	$\text{KC}_{25,2 \pm 1,0}$	$\text{KC}_{32 \pm 2}$

положений были признаны ошибочными. Так, Номине и Бонетен³² показали, что различное содержание щелочного металла в цейлонском и мадагаскарском графитах связано не с различиями в структуре этих образцов, а с неправильным выбором метода анализа ССГ. Поскольку размеры частиц мадагаскарского графита значительно больше, чем цейлонского, то при гидролизе щелочной металл из последнего выделяется полностью, а из мадагаскарского — частично. Поэтому авторы определяли не состав образующегося ССГ, а состав оставшегося раствора анион-радикала. Сравнительные данные приведены в табл. 4.

Далее Номине и Бонетен³³ показали, что продукты разложения ССГ при нагревании не являются бинарными (графит и щелочной металл), но содержат и ТГФ в количестве, приведенном в табл. 5.

Авторы нашли, что ССГ графита с Li содержит три фазы: $\varphi_1(\text{Li})$; $\varphi_2(\text{Li})$; $\varphi_3(\text{Li})$, отличающиеся степенью сольватации лития и строением сольватной оболочки иона Li^+ . В случае ССГ с натрием найдены две фазы $\varphi_1(\text{Na})$ и $\varphi_2(\text{Na})$. Интересно отметить, что при температуре $\sim 100^\circ$ фазы $\varphi_2(\text{Li})$; $\varphi_3(\text{Li})$ и $\varphi_2(\text{Na})$ переходят в фазы $\varphi_1(\text{Li})$ и $\varphi_1(\text{Na})$ с выделением части ТГФ. В случае соединения графита с калием существует одна фаза. После длительного стояния при комнатной температуре она полностью теряет ТГФ и переходит в бинарное соединение C_{24}K . Розе, Прости и Голэ³⁴ подтвердили наличие ТГФ в соединении и, кроме того, показали, что ССГ со щелочными металлами содержат также малые

ТАБЛИЦА 5

Отношение углерода к металлу (С/М) и тетрагидрофурана к металлу (ТГФ/М) в слоистых соединениях графит—щелочной металл — ТГФ

Металл	С/М	ТГФ/М
K	$24 \pm 0,5$	$1,3 \pm 0,2$
Na	$32 \pm 1,5$	$3,5 \pm 0,3$
Li	$20 \pm 2,0$	$2,2 \pm 0,2$

количества нафталина, 1,2-дигидронафталина и тетрагидронафталина. Термогравиметрическими исследованиями образцов в вакууме авторы показали, что при 20° и давлении 10^{-3} мм рт. ст. образцы теряют только часть ТГФ (табл. 6).

При постепенном повышении температуры образца на термогравиметрической кривой появляются два перегиба, что подтверждает предположение Бонетена³³ о существовании в одном соединении нескольких фаз, отличающихся степенью сольватации. Кроме ароматических анион-радикалов переносчиками щелочного металла к графиту могут быть и кетилы.

Гендероу и Сеттон³⁵ установили, что бензофенонкетил натрия или калия реагирует с графитом (размер частиц <50 мк) в растворе ТГФ с образованием тройных ССГ $C_{64}Na \cdot TGF$ и $C_{72}K \cdot TGF$. Таким образом, реакции графита с растворами щелочных металлов и с анион-радикалами

ТАБЛИЦА 6

Содержание ТГФ в соединениях графита со щелочными металлами

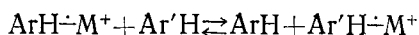
Металл, М	Цейлонский графит ТГФ/М, моли	Мадагаскарский графит ТГФ/М, моли
Li	0,115	0,122
Na	0,133	0,04
K	0,09	0,5

показывают аналогию в свойствах графита и ароматических углеводородов.

1. Так же как и ароматические углеводороды³⁶, графит образует комплексы со щелочными металлами (в основном с калием) в отсутствие растворителя.

2. Так же как ароматические углеводороды³⁷, в присутствии растворителей графит образует комплексы с Li и Na.

3. Так как окислительно-восстановительный потенциал графита должен быть выше, чем у ароматических углеводородов, графит вступает в обменные реакции с ароматическими углеводородами



с образованием ССГ.

III. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГРАФИТА СО ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Термодинамические свойства соединений графита со щелочными металлами исследовались неоднократно^{2, 5, 8-10, 38-52}.

В табл. 7 приведены теплоты образования ССГ с K, Rb и Cs состава C_8M и $C_{24}K$ из графита и расплава металла, определенные калориметрическим методом. Из табл. 7 следует, что устойчивость ССГ состава C_8M возрастает от K к Rb. Величина теплоты реакции существенно зависит от типа графита и для искусственного графита на 10 ккал/г больше, чем для природного в случае реакции калия с графитом.

Изучая давление паров калия над ССГ графита с

ТАБЛИЦА 7

Теплоты реакции графита со щелочными металлами в интервале температуры 66—95°

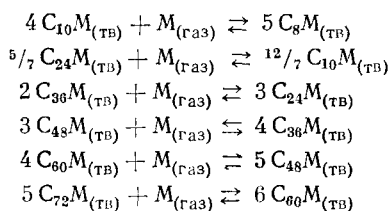
Реакция	$-\Delta H$, ккал/г-ат М	Ссылки на литературу
$8C_{(ТВ)} + K_{(ж)} \rightarrow C_8K_{(ТВ)}$	7,8	38
	8,35	39
	8,35	48
	6,60	52
$8C_{(ТВ)} + Rb_{(ж)} \rightarrow C_8Rb_{(ТВ)}$	11,1	39
	11,1	48
$8C_{(ТВ)} + Cs_{(ж)} \rightarrow C_8Cs_{(ТВ)}$	15,3	39
	15,3	48
$24C_{(ТВ)} + K_{(ж)} \rightarrow C_{24}K_{(ТВ)}$	11,9	52

калием, рубидием и цезием, Херольд⁵ определил теплоты образования ССГ C_8M из $C_{24}M$ ($C_{24}K + 2K_{ж} \rightarrow 3C_8K + 2Q$) в интервале температур 417—669°, которые оказались равными 3,4 ккал/г-ат К; 5,85 ккал/г-ат Rb и 10,1 ккал/г-ат Cs. Однако позднее Салзано и Аронсон^{9, 40-42} поставили под сомнение достоверность этих величин, поскольку Херольд не знал, что между соединениями C_8M и $C_{24}M$ существует соединение $C_{10}M$. Сеттон^{45, 50} рассчитал работу, необходимую для раздвижения углеродных сеток графита (H_C) и энергию связи г-ат калия с углеродом (H_K), которые оказались равными H_C (420° К) = 2,25 ккал/г-ат углерода, H_K (420° К) = -10,4 ккал/г-ат калия; H_C (620° К) = 1,73 ккал/г-ат углерода; H_K (620° К) = -6,85 ккал/г-ат калия.

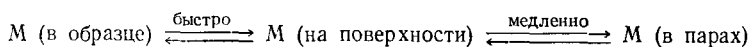
Работа, необходимая для раздвижения углеродных сеток графита в бесконечность, была также определена рядом авторов и колеблется от 0,9 до 1,5 ккал/г-ат углерода^{42, 53-56}.

Из этих величин Сеттон рассчитал теплоты образования C_8K и $C_{24}K$, которые оказались равными 6,87 и 13,3 ккал/г-ат калия соответственно и согласуются с данными⁵² (см. табл. 7).

Наиболее подробно термодинамические свойства системы графит — щелочной металл исследованы Салзано и Аронсоном^{9, 40-44}. Авторы исследовали зависимость скорости разложения ССГ со щелочными металлами C_8M ($M=K, Rb$ и Cs) в интервале 400—750° и показали, что эта кривая имеет ряд изломов, соответствующих образованию соединений: $C_{10}M$; $C_{24}M$; $C_{36}M$; $C_{48}M$; $C_{60}M$ ($M=K, Rb, Cs$). Участки между изломами линейны и соответствуют двухфазным областям:



Салзано и Аронсон нашли, что кривые разложения ССГ промежуточного состава между C_8M и $C_{24}M$ или между $C_{24}M$ и $C_{36}M$ совпадают с кривыми разложения ССГ C_8M , т. е. изломы на кривых наблюдаются при одних и тех же составах, и скорости разложения ССГ промежуточного состава равны скоростям разложения C_8M . По мнению авторов, это указывает, что состав и структура любого соединения не зависят от способа, которым это соединение получено. Таким образом, разложение ССГ со щелочными металлами является равновесным процессом, так как постоянство скорости разложения во времени в каждой двухфазной области можно объяснить тем, что разлагающиеся и образующиеся фазы находятся в равновесии. Однако авторы обнаружили, что при разложении ССГ со щелочными металлами и в вакууме (т. е. в отсутствие паров металла) вид кривой разложения не меняется. На основании чего сделали вывод, что скорость разложения определяется скоростью удаления металла, адсорбированного на поверхности образца.



Это позволило рассчитать ΔH^0 и ΔS^0 для разных стадий реакции разложения (см. табл. 8).

ТАБЛИЦА 8

Термодинамические свойства соединений графита с К; Rb; Cs

Степень	Равновесная реакция	Графит — К		Графит — Rb		Графит — Cs	
		$-\Delta H_f^\circ$, ккал/ г-ат К	$-\Delta S_f^\circ$, кал/ град. г-ат Rb	$-\Delta H_f^\circ$, ккал/ г-ат Rb	$-\Delta S_f^\circ$, кал/ град. г-ат Rb	$-\Delta H_f^\circ$, ккал/ г-ат Cs	$-\Delta S_f^\circ$, кал/ град. г-ат Cs
Ia	$C_{24}M_{(ТВ)} + M_{газ} \rightleftharpoons C_8M_{(ТВ)}$	27,4	25,7	—	—	—	—
Ib	$4C_{10}M_{(ТВ)} + M_{газ} \rightleftharpoons 5C_8M_{(ТВ)}$	38,0	44	33,9	42,2	43,8	43,4
II	$5/7C_{24}M_{(ТВ)} + M_{газ} \rightleftharpoons 12/7C_{10}M_{(ТВ)}$	24,0	24	25,3	19,2	29,6	19,6
III	$2C_{36}M_{(ТВ)} + M_{газ} \rightleftharpoons 3C_{24}M_{(ТВ)}$	27,7	20,6	27,2	17,0	32,7	18,7
IV	$3C_{48}M_{(ТВ)} + M_{газ} \rightleftharpoons 4C_{36}M_{(ТВ)}$	30,0	20,7	29,5	17,6	34,2	18,6
V	$4C_{60}M_{(ТВ)} + M_{газ} \rightleftharpoons 5C_{48}M_{(ТВ)}$	30,6	20,8	31,0	12,3	34,9	18,6
VI	$5C_{72}M_{(ТВ)} + M_{газ} \rightleftharpoons 6C_{60}M_{(ТВ)}$	—	—	31,8	18,1	35,8	18,8

ТАБЛИЦА 9

Энтропия и теплота образования соединений щелочных металлов с графитом из простых веществ

Реакция	Графит — К		Графит — Rb		Графит — Cs	
	$-\Delta H_f^\circ$, ккал/ г-ат К	$-\Delta S_f^\circ$, кал/град. г-ат К	$-\Delta H_f^\circ$, ккал/ г-ат Rb	$-\Delta S_f^\circ$, кал/град. г-ат Rb	$-\Delta H_f^\circ$, ккал/г-ат Cs	$-\Delta S_f^\circ$, кал/град. г-ат Cs
$8C_{ТВ} + M_{газ} \rightleftharpoons C_8M_{(ТВ)}$	28,5	24,0	28,8	23,3	34,2	24,0
$10(C_{ТВ}) + M_{газ} \rightleftharpoons C_{10}M_{(ТВ)}$	27,0	22,5	27,5	18,5	32,2	19,2
$24C_{ТВ} + M_{газ} \rightleftharpoons C_{24}M_{(ТВ)}$	30,4	20,7	30,6	17,6	34,8	18,7
$36C_{ТВ} + M_{газ} \rightleftharpoons C_{36}M_{(ТВ)}$	31,7	20,7	32,2	18,0	35,8	18,7
$48C_{ТВ} + M_{газ} \rightleftharpoons C_{48}M_{(ТВ)}$	32,3	20,7	33,1	18,1	36,4	12,8
$60C_{ТВ} + M_{газ} \rightleftharpoons C_{60}M_{(ТВ)}$	32,8	20,8	33,6	18,1	36,7	18,8

Теплота и энтропия реакции образования соединений графита со щелочными металлами из элементов (ΔH_f и ΔS_f) приведены в табл. 9.

Теплоты образования C_8M ($M=K, Rb, Cs$), найденные авторами, согласуются с данными калориметрических определений⁹, если учитывать, что теплота испарения К (550°) 20,2 ккал/г-ат К, Rb (800°) 17,8 ккал/г-ат Rb, Cs (800°) 16,8 ккал/г-ат Cs (ср. табл. 7 и 9). Сравнение энтальпии и энтропии взаимодействия газообразного металла с соединениями графит — щелочной металл (табл. 8) для К, Rb, Cs показывает, что во всех трех системах образуются соединения одних и тех же ступеней.

Теплота реакции наибольшая для ступени Ib, наименьшая для ступени II и возрастает незначительно при переходе от ступени III к ступени VI. Энтропия реакции приблизительно одинакова для низших ступеней и для ССГ с К, Rb и Cs приблизительно равна 20,7; 17,8 и 18,7 ккал/град.г-ат М. В то же время для ступени Ib (табл. 8) энтропия очень высока 42—44 ккал/град.г-ат М. Большие изменения энтропии для ступени Ib, по мнению авторов, могут быть связаны как с увеличением концентрации ионов щелочных металлов в слое, так и с усилением взаимодействия между соседними слоями атомов щелочных металлов.

IV. СТРОЕНИЕ СЛОИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГРАФИТА СО ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Рентгенографический метод, применяемый обычно для изучения ССГ со щелочными металлами, позволяет определить степень соединения, т. е. определить число углеродных сеток графита, приходящихся на один

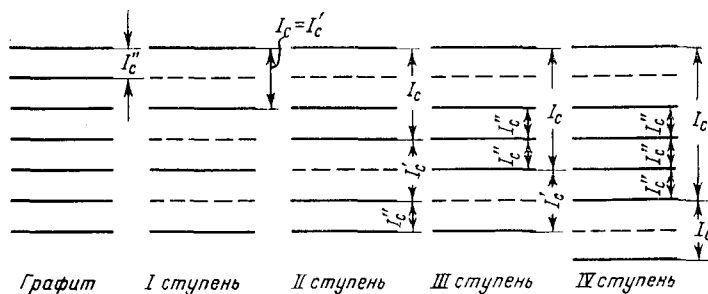


Рис. 2. Расположение слоев графита и щелочных металлов в ССГ: сплошная черта — углеродный слой графита; пунктир — слой внедрившегося металла; I_c'' — толщина незаполненного слоя в ССГ; I_c' — период идентичности в соединениях внедрения; I_c' — толщина заполненного слоя в ССГ

слой металла (рис. 2), рассчитать период идентичности вдоль оси C (I_c), определить толщину заполненного слоя (I_c'), определить строение слоя щелочного металла в графите, а также выяснить, происходит ли сдвиг углеродных слоев графита друг относительно друга при внедрении щелочного металла.

1. Строение бинарных систем графит — калий, графит — рубидий и графит — цезий

Исследованию строения слоистых соединений графита был посвящен ряд работ^{5-7, 57-59}. Шледер и Вильман⁵⁸ показали, что ССГ состава C_8M ($M=K, Rb$ и Cs) имеют строение, соответствующее I ступени, т. е. слой металла чередуется со слоем графита. Соединения состава $C_{16}M$ являются ССГ второй ступени. В обоих случаях атомы металла образуют монокристаллический слой, расположенный на одинаковом расстоянии от соседних углеродных слоев графита. В самом слое атомы металла образуют прямоугольную сетку с расстоянием между атомами металла 4,90 Å (рис. 3). Авторы считали, что углеродные сетки графита не сдвигаются относительно друг друга при внедрении щелочного металла и по отражениям типа 001 определили период идентичности для этих соединений I_c (табл. 10). Если принять, что толщина заполненного слоя (рис. 3) в соединениях как I, так и II ступени одинакова, то межплоскостное расстояние в незаполненном слое графита оказывается тем же самым, что и в исходном графите (табл. 10).

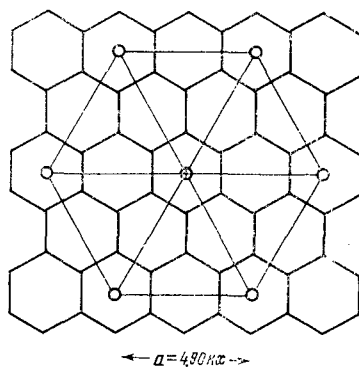


Рис. 3. Треугольное расположение атомов К по отношению к углеродной сетке графита

Позднее Херольд⁵ и особенно Рудорф и Шульц⁶ провели более детальное исследование строения ССГ с К и Rb и нашли следующее:

1. Соединения графита с К и Rb состава $C_{16}M$ представляют собой смесь соединений I и II ступеней (табл. 11). Соединению II ступени отвечает формула $C_{24}M$. Таким образом, ССГ в зависимости от ступени имеют следующий состав: C_8M — I ступень; $C_{24}M$ — II; $C_{36}M$ — III, $C_{48}M$ — IV; $C_{60}M$ — V.

2. Авторы определили периоды идентичности для ССГ с К и Rb I; II; III; IV и V ступеней (табл. 12) и установили, что толщина заполненного слоя графита для всех ступеней ССГ одного и того же металла одинакова и зависит только от внедрившегося металла.

ТАБЛИЦА 10

Периоды идентичности I_c ; толщины заполненных слоев в I'_c и толщины незаполненных слоев I''_c в слоистых соединениях графита с К, Rb и Cs

Соединение графита с	Цвет	Ступень	I_c , Å	I'_c , Å	I''_c , Å
K	коричневый	I	5,33	5,33	3,41
	черный	II	8,74	5,33	
Rb	коричневый	I	5,68	5,68	3,29
	черный	II	8,97	5,68	
Cs	коричневый	I	5,94	5,94	3,31
	черный	II	9,25	5,94	

ТАБЛИЦА 11

Состав и ступени соединений графита с калием и рубидием

Соединения К				Соединения Rb	
состав	ступень	состав	ступень	состав	ступень
C_8K	I	$C_{38,3}K$	III	$C_{8,2}Rb$	I
$C_{17,7}K$	II+I	$C_{40,2}K$	III+IV	$C_{8,8}Rb$	I
$C_{21,3}K$	II	$C_{41,3}K$	III+IV	$C_{16,0}Rb$	I+II
$C_{26,2}K$	II	$C_{43,9}K$	IV+III	$C_{24,3}Rb$	II
$C_{27,7}K$	II	$C_{44,6}K$	IV+III	$C_{26,6}Rb$	II
$C_{28,9}K$	II+III	$C_{45,6}K$	IV	$C_{34,8}Rb$	III
$C_{29,3}K$	II+III	$C_{47,9}K$	IV	$C_{37,4}Rb$	III
$C_{30,4}K$	II+III	$C_{52,5}K$	V+IV	$C_{50,5}Rb$	IV
$C_{32,7}K$	III+II	$C_{56,9}K$	V	$C_{61,2}Rb$	V
$C_{35,9}K$	III				

ТАБЛИЦА 12

Периоды идентичности слоистых соединений графита с К, найденные по 001-отражениям

Ступень	Соединения К	Соединения Rb
I	5,40=5,40	5,65=5,65
II	8,75=5,40+3,35	9,02=5,67+3,35
III	12,10=5,40+2·3,35	12,34=5,64+2·3,35
IV	15,46=5,41+3·3,35	15,75=5,70+3·3,35
V	18,80=5,40+4·3,35	19,08=5,68+4·3,35

Период идентичности I_c , рассчитанный авторами для соединения графита с калием II ступени, должен охватывать три заполненных слоя (по 5,4 Å) и три незаполненных (по 3,3 Å) и должен быть равен 26,25 Å. В случае ступени III он должен содержать 2 заполненных и 4 незаполненных слоя и быть равным 24,2 Å, и в случае ступени IV в периоде идентичности должно быть 3 заполненных слоя и 9 незаполненных и он должен быть равен 46,35 Å. Найденные автором периоды идентичности хорошо согласуются с рассчитанными величинами.

2. Строение бинарных соединений графита с натрием

При изучении строения ССГ с натрием Ашер и Уилсон^{12, 60} обнаружили, что на дебаграммах исчезают линии графита типа 001 и остаются линии графита 101, 112, 202, 123, т. е. изменяется параметр вдоль оси C , но строение углеродной сетки графита остается неизменным.

Индицирование дебаграммы показало, что это — соединение VIII ступени с периодом идентичности $I_c = 28$ Å. Полагая, что межплоскостное расстояние в незаполненном слое графита такое же, как в графите, и равно 3,35 Å, авторы определили толщину заполненного слоя $I'_c = 4,5$ Å ($28 - 7 \cdot 3,35$).

Углеродные сетки графита, находящиеся рядом со слоями натрия, расположены одинаково: АА, ВВ, а остальные чередуются, как в графите: АВАВ... Атомы натрия в слое расположены так же, как атомы калия в C_8K в треугольной сетке⁶. Остается неясным, почему в ССГ с натрием VIII ступени атомы металла в слое имеют плотнейшую упаковку (C_8Na), тогда как в соединениях графита с К, Rb и Cs, начиная со ступени II, упаковка менее плотная ($C_{12}M$), а в соединении графита с литием, начиная от ступени IV, на один атом металла в слое приходится 12 атомов углерода из каждой углеродной сетки графита, соседней со слоем лития, хотя радиус атома лития меньше радиуса атома натрия.

3. Строение бинарных соединений графита с литием

Жуза и Уэл¹⁶ исследовали строение соединений C_6Li , $C_{12}Li$ и C_8Li и установили, что все вещества имеют гексагональную кристаллическую решетку. Параметры вдоль осей a и c (I_a ; I_c), а также толщина заполненного слоя (I'_c) приведены в табл. 13.

ТАБЛИЦА 13

Строение слоистых соединений графита с литием

Соединение	I_a , Å	I_c , Å	Ступень	I'_c , Å
C_6Li	4,29 ₀	3,73 ₇	I	3,73 ₇
$C_{12}Li$	4,29 ₀	7,02 ₉	II	3,67 ₉
$C_{18}Li$	4,2 ₈	10,4 ₄	III	3,7 ₄

Авторы¹⁶ нашли, что порядок расположения углеродных слоев графита в соединениях такой же (АВАВ...), как у графита. Расстояние С—С в слое несколько увеличено по сравнению с графитом. Позднее Багоун, Жерар и Херольд¹⁷ исследовали строение соединений C_6Li ; $C_{18}Li$; $C_{36}Li$; $C_{72}Li$ и установили, что эти вещества также имеют гексагональную решетку. Параметры I_a и I_c , а также I'_c приведены в табл. 14.

ТАБЛИЦА 14

Строение слоистых соединений графита с литием

Соединение	$I_a, \text{\AA}$	$I_c, \text{\AA}$	Степень	$I'_c, \text{\AA}$
C_6Li	4,28	3,70	I	3,70
$C_{18}Li$	7,40	7,05	II	3,70
$C_{36}Li$	—	13,75	IV	3,70
$C_{72}Li$	—	27,05	VIII	3,65

Авторы приписывают соединению степени II состав $C_{18}Li$ и считают, что при переходе от степени I к степени II увеличивается число углеродных слоев графита, приходящихся на один слой металла и уменьшается содержание лития в слое так же, как это имеет место в соединении графита с калием⁶. Расстояние C—C в слое такое же, как и у графита.

4. Строение тройных соединений графит — М — растворитель

Строение слоистых соединений графита со щелочными металлами и аммиаком или аминами исследовали Рудорф, Шульц и Рубиж²²⁻²⁴. Авторы определили периоды идентичности соединений (табл. 15) и установили следующие закономерности строения этих соединений.

ТАБЛИЦА 15

Состав и периоды идентичности (I_c) соединений графита со щелочными металлами, аммиаком и аминами (Pyr — пиридин; en — этилендиамин)

I степень		II степень	
состав	$I_c, \text{\AA}$	состав	$I_c, \text{\AA}$
$C_{10,6}Li(NH_3)_{1,6}$	6,6 ₂	$C_{28,8}Li(NH_3)_{1,7}$	9,9 ₃
$C_{13,4}Na(NH_3)_{2,0}$	6,6 ₃	$C_{26,7}Na(NH_3)_{2,3}$	9,9 ₇
$C_{12,5}K(NH_3)_{2,1}$	6,5 ₆	$C_{28,7}K(NH_3)_{2,8}$	9,9 ₄
$C_{11,9}Rb(NH_3)_{2,0}$	6,5 ₈		
$C_{12,0}Cs(NH_3)_{2,2}$	6,5 ₈		
$C_{12,1}Li(CH_3NH_2)_{1,9}$	6,9		
$C_{11,4}K(CH_3NH_2)_{1,0}$	6,8		
		$C_{28}Li(en)_{1,0}$	11,85=8,5+3,35
$C_{12,2}K(Pyr)_{1,0}$		$C_{20,9}K(Pyr)_{0,84}$	

1. При внедрении раствора металла в решетку графита образуются соединения включения, строение которых аналогично строению соединений, образующихся в отсутствие растворителя (степени I, II и т. д.), причем молекулы аммиака или аминов расположены в том же слое, что и атомы металла.

2. Углеродные сетки графита, находящиеся рядом со слоем металла, расположены одинаково, а остальные чередуются, как в исходном графите. Поэтому период идентичности для четных степеней необходимо удваивать.

3. Толщина заполненного слоя соединений графита со щелочными металлами и аммиаком равна 6,6 Å и не зависит от природы внедренного металла (Li; Na; K; Rb) и степени соединения (I, II). Это расстояние значительно больше, чем толщина заполненного слоя в ССГ со щелоч-

ными металлами, не содержащими растворителей (ср. табл. 12—14), т. е. величина атома металла не влияет на межплоскостное расстояние, которое определяется размером сольватированного иона. Увеличение размера молекулы растворителя при переходе от аммиака к метиламину или этилендиамину приводит к увеличению толщины заполненного слоя до 6,9 Å (для метиламина) и 8,5 Å (для этилендиамина).

4. В тройных соединениях графита I ступени на один атом щелочного металла приходится 12 атомов углерода, т. е. так же, как в бинарных ССГ II, III, IV и V ступеней. Это связано с тем, что в слое между атомами щелочного металла находятся молекулы растворителя.

5. Атомы металла в решетке сольватированы молекулами растворителя, причем число молекул растворителя, приходящихся на один атом щелочного металла, уменьшается с увеличением размера молекул растворителя (см. табл. 15).

Эти выводы подтвердились при исследовании строения соединения графита с литием, натрием и гексаметаполем (ГМП) состава $C_{32}Li \cdot (ГМП)$ и $C_{27}Na \cdot (ГМП)$, проведенном Гиндероу и Сеттоном²⁵. Авторы нашли, что полученные ими соединения — I ступени со следующими параметрами:

$$C_{32}Li \cdot (ГМП): I_a = 19,63 \text{ Å}; I_c = 30,48 \text{ Å}$$

$$C_{27}Na \cdot (ГМП): I_a = 12,73 \text{ Å}; I_c = 15,24 \text{ Å}$$

Чередование углеродных сеток графита в соединении ААА..., а не АВАВ..., как в самом графите. Один атом металла сольватирован одной молекулой растворителя, причем связь $P=O$ гексаметапола расположена перпендикулярно углеродным сеткам графита, что и определяет одинаковую толщину заполненного слоя в обоих соединениях $I'_c = 7,62 \text{ Å}$, и эта толщина значительно больше, чем для бинарных соединений ($I'_c = 4,5 \text{ Å}$; $I'_c = 3,7 \text{ Å}$) соответственно и для соединений графита со щелочными металлами и аммиаком ($I_c = 6,6 \text{ Å}$). Слои сольватированных атомов сдвинуты относительно друг друга. Поэтому период идентичности I_c для этого соединения необходимо учетверить $I_c = 7,62 \text{ Å} \cdot 4 = 30,48 \text{ Å}$.

5. Строение соединений графита со щелочными металлами и ТГФ

Строение продуктов внедрения графит — М — ТГФ исследовали Стейн, Голэ, Бонетен и Номине^{27–29, 38} рентгенографическим методом. Однако авторы не смогли индифицировать полученные дебаграммы и определить периоды идентичности. На основании дебаграмм авторы установили, что полученные соединения действительно являются ССГ, так как отсутствуют наиболее характерные линии графита 002 и 004 (что свиде-

тельствует об изменении периода идентичности вдоль оси C , т. е. о внедрении щелочного металла между углеродными сетками графита) и присутствуют «графитовые» линии 100; 110 и 112 (наличие которых указывает на неизменность строения углеродных сеток графита).

Номине и Бонетен^{33, 61} обнаружили, что в соединении графита с литием существуют три фазы, с натрием — две фазы и с калием — одна фаза, отличающиеся степенью сольватации. Периоды идентичности для этих фаз приведены в табл. 16. Не-

ТАБЛИЦА 16

Структурные параметры различных фаз в соединениях графит—щелочной металл — ТГФ

Фаза	$I_c, \text{ Å}$	e_I
$\varphi_1(Li)$	7,24	3,89
$\varphi_2(Li)$	12,45	9,10
$\varphi_3(Li)$	17,2	13,85
$\varphi_1(Na)$	7,24	3,89
$\varphi_2(Na)$	11,12	7,77
$\varphi_1(K)$	7,18	3,88

зависимо от фазы все соединения являются соединениями ступени I; следовательно, различие периодов идентичности обусловлено различием строения сольватной оболочки иона щелочного металла.

Полагая, что толщина заполненного слоя складывается из толщины слоя графита (3,35 Å) и из толщины слоя сольватированных ионов (e_I), авторы вычислили $e_I = I_c - 3,35$ (табл. 16). Изучение структуры сольватированных ионов на моделях показало, что в фазах $\varphi_1(\text{Li})$, $\varphi_1(\text{Na})$ и $\varphi_1(\text{K})$ молекулы ТГФ расположены параллельно плоскости графита. Каждый слой щелочного металла окружен тремя молекулами ТГФ. В фазах $\varphi_2(\text{Li})$ и $\varphi_2(\text{Na})$ ион металла окружен четырьмя молекулами ТГФ, расположенными по вершинам тетраэдра. В случае лития тетраэдр правильный, а в случае натрия тетраэдр несколько сплюснут между двумя графитовыми слоями. В фазе $\varphi_3(\text{Li})$ ион лития окружен молекулами ТГФ, расположенными по вершинам октаэдра, диагональ которого так же, как и плоскости молекул ТГФ, перпендикулярна графитовым слоям.

В. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРИРОДА СВЯЗИ

1. Электропроводность соединений графита со щелочными металлами

Электропроводность ССГ со щелочными металлами была исследована только на примере бинарных систем^{7, 10, 62–69, 74}. Поскольку результаты этих работ подробно обсуждены в обзорах^{70–72}, то в настоящей статье мы ограничимся основными выводами:

1. Внедрение щелочного металла в графит приводит к увеличению проводимости графита, причем вдоль оси a проводимость увеличивается в 10 раз, а вдоль оси c — в 200 раз.

2. Комплексы графита со щелочными металлами имеют значительный положительный температурный коэффициент сопротивления.

3. С увеличением содержания калия в соединении сопротивление вдоль оси c падает непрерывно, тогда как вдоль оси a достигает предела при составах, далеких до насыщения⁶².

Интересно отметить, что подобные же закономерности наблюдаются в случае соединений ароматических углеводородов со щелочными металлами в твердом состоянии^{73, 74}. Так, твердые комплексы антрацена с Li, Na и K имеют значительный положительный температурный коэффициент сопротивления. Исследование сверхпроводящих свойств соединений графита с K, Rb и Cs^{63, 75} показало, что эти соединения состава C_3M являются сверхпроводниками. У C_8K сверхпроводимость появляется, начиная с температуры 0,55° K; у C_8Rb — с 0,151° K; у C_8Cs — с 0,135° K. Соединение C_{24}K не является сверхпроводником, что, по мнению авторов, объясняется тем, что в соединении C_{24}K не все межслоевые пространства заняты калием, а лишь каждое второе. Однако позднее Салзано и Строугин⁶³ показали, что это, возможно, связано с уменьшением содержания калия в слое при переходе от C_8K к C_{24}K .

2. Магнитная восприимчивость слоистых соединений графита со щелочными металлами

Измерения магнитной восприимчивости слоистых соединений графита с калием^{10, 76–78} показали, что в результате внедрения калия аномально высокий диамагнетизм графита сменяется слабым парамагнетизмом, который не меняется при обработке ССГ жидким аммиаком. Мак-Доннел, Пинк и Уббеллоде¹⁰ установили, что ССГ с калием более парамагнитны, чем предсказано расчетом по аддитивной схеме из вкладов калия и гра-

ТАБЛИЦА 17

Магнитная восприимчивость графита, калия и ССГ графита с калием (для графита и его соединений χ_m был рассчитан на *г-атом* С)

Магнитная восприимчивость (CGs×10 ⁻⁶)							
Вещество	90° К		195° К		288° К		Объемная плотность, г/см ³
	χ _s	χ _m	χ _s	χ _m	χ _s	χ _m	
К	+0,540	+21,1	+0,538	+21,0	+0,539	+21,1	0,849
Графит	-7,909	-94,81	-6,757	-81,08	-6,04	-72,48	0,783
КС _{8,47}	+1,01	+16,78	+1,01	+16,78	+1,00	+16,61	0,730
КС _{7,79}	+0,953	+16,23	+0,951	+16,17	+0,953	+16,23	0,713

ТАБЛИЦА 18

Магнитная восприимчивость ССГ с калием и рубидием при 295° К

Степень	Соединения калия		Соединения рубидия	
	состав	χ мол. $\cdot 10^6$	состав	χ мол. $\cdot 10^6$
Графит		-110		-110
I	СК _{0,120}	+10,0	CRb _{0,119}	+5,0
II	СК _{0,037}	+8,7	CRb _{0,040}	+5,1
III	СК _{0,027}	+8,5	CRb _{0,023}	+5,6
IV	СК _{0,021}	+5,7	CRb _{0,019}	+6,2
V	СК _{0,015}	+4,0	CRb _{0,014}	+3,7

фита. Парамагнетизм, однако, не зависит от температуры, как и восприимчивость калия, (табл. 17) и не может быть объяснен присутствием изолированных атомов калия, восприимчивость которых должна быть обратно пропорциональна температуре. Рудорф с сотр.^{6, 23, 24} установили, что восприимчивость слоистых соединений графита с калием и рубидием I—V ступеней сильно зависит от напряженности поля. Экстраполяция данных к H_∞ позволила получить сравнимые величины (табл. 18). В отличие от предыдущих работ авторы показали, что парамагнетизм соединений уменьшается с уменьшением температуры. Какого-либо объяснения этому факту дано не было.

Измерение магнитной восприимчивости соединения графита с натрием¹⁵ показало, что с увеличением содержания натрия в графите диамагнетизм графита уменьшается (рис. 5) и полностью исчезает, когда внедряется 1,95% Na, что соответствует составу C₉₆Na.

Исследование спектров ЭПР соединений графита с Li, Na и K⁷⁶, полученных из растворов металлов в жидком аммиаке, показало, что присутствие аммиака не влияет на ширину линии. Кроме того, было найдено, что время релаксации того же порядка, что предсказано

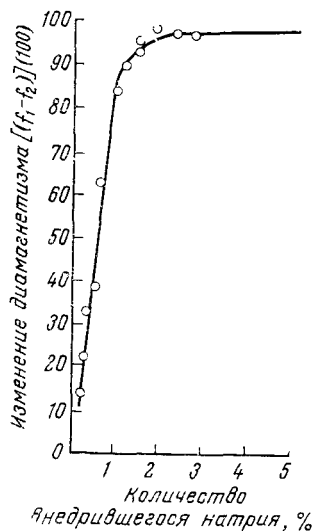


Рис. 5. Зависимость диамагнетизма графита от количества внедрившегося натрия

теорией для металлических проводников. Металлический характер связи в соединениях подтверждается также наблюдавшейся авторами зависимостью ширины линии от температуры (табл. 19). Гиндероу и Сеттон²⁵, исследуя спектр ЭПР соединений графита с Li и Na и с гексаметаполом (ГМП); обнаружили сигнал. При $H=280$ мГц g -фактор и ширина линии следующие:

$$\begin{aligned} \text{C}_{32}\text{Li} \cdot \text{ГМП} \quad g &= 2,0023 \quad \Delta H = 0,470 \text{ гаусс} \\ \text{C}_{27}\text{Na} \cdot \text{ГМП} \quad g &= 2,0023 \quad \Delta H = 0,436 \text{ гаусс} \end{aligned}$$

Рассчитанная спиновая плотность соединений с Li и Na соответственно равна $2,1 \cdot 10^{22}$ и $7,0 \cdot 10^{22}$ спин/моль⁻¹. Считая, что спиновая плот-

ность обусловлена только неионизированными атомами, авторы рассчитали процент неионизированного металла для Li=4%, для Na=15%. Позднее эти же авторы³⁵ исследовали спектры ЭПР продуктов внедрения, полученных действием раствора бензофенонкетила натрия или калия на графит (табл. 20). В этом случае содержание неионизированного металла несколько отличается от данных предыдущей работы (Na=9%; K=6%).

Однако Розе, Накахе и Голэ⁷⁹ высказали предположение, что сигналы в спектрах ЭПР относятся не к соединениям графита со щелочными металлами, а к комплексам щелочных металлов с ароматическими углеводородами, внедрившимися в графит. Авторы⁷⁹ исследовали спектры ЭПР продуктов внедрения щелочных металлов, полученных действием растворов нафталин-Li, -Na и -K в ТГФ и нашли, что парамагнетизм всех соединений необратимо исчезает при нагревании соединений в вакууме до 180—300°. При этом из соединений выделяется весь ТГФ и небольшое количество нафталина (рис. 6).

ТАБЛИЦА 19
Ширина линии в спектре ЭПР ССГ со щелочными металлами

Металл	ΔH_1 (300° K), мгаусс	ΔH_2 (77° K), мгаусс
Li (конц.)	100	70
Li (разб.)	86	60
Na	115	77
K ^a	350 ^b	—
K	275	275

^a Соединение получено в вакууме и не содержит аммиака.

^b Измерено при 425 Мц/сек.

ТАБЛИЦА 20
Данные спектров ЭПР ССГ со щелочными металлами, полученных из бензофенон-кетиллов и графита

Характеристика	Соединения	
	Na (ТГФ) C ₆₄	K (ТГФ) C ₁₂
ΔH , гаусс	~1,3	~2,5
g	1,999	1,997
Спин/грамм	$6,21 \cdot 10^{19}$	$3,44 \cdot 10^{19}$
Спин/моль	$5,34 \cdot 10^{22}$	$3,41 \cdot 10^{22}$
% неионизированного металла	8,9	5,7

Величина g -фактора для различных соединений графита близка к двум: для Li=2,0023; для Na=2,0028; для K=2,0023. Эти значения характерны для свободного анион-радикала нафталина $g = 2,0026$ (табл. 21).

Комплексы графита мало чувствительны к следам паров воды. По мнению авторов⁷⁹, этот факт указывает, что комплекс нафталина со щелочным металлом не просто адсорбирован на графите, а заключен меж-

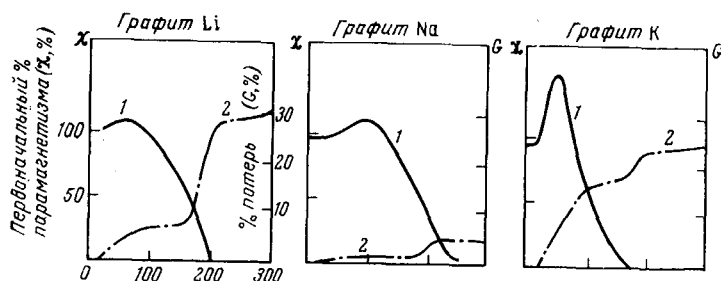


Рис. 6. Зависимость парамагнетизма ССГ с Na от температуры нагрева образца. 1—парамагнетизм, 2—потери в весе (ТГФ, нафталин)

ду его плоскостями. Отсутствие сверхтонкого расщепления в спектрах этих соединений объясняется отсутствием свободы движения молекул нафталина, заключенного между графитовыми плоскостями.

ТАБЛИЦА 21

Данные спектров ЭПР ССГ со щелочными металлами, полученных из анион-радикалов нафталина и графита

Характеристики	Доля спинов различных соединений		
	$C_{18}LiTGF_{1,4}NP_{0,020 \pm 0,010}$	$C_{50}NaTGF_{0,6}NP_{0,10 \pm 0,005}$	$C_{24}KTGF_{1,6}NP_{0,003 \pm 0,000}$
Спин/грамм ($\times 10^{-19}$)	$\begin{cases} 2,1 \\ 2,5 \\ 2,5 \\ - \end{cases}$	$\begin{cases} - \\ 0,9 \\ 0,4 \\ - \end{cases}$	$\begin{cases} 0,2 \\ 0,4 \\ 0,6 \\ 1,6 \end{cases}$
Спин/грамм в пересчете на нафталин ($\times 10^{-19}$)	$3,7 \pm 1,8$	$0,9 \pm 0,4$	$0,4 \pm 0,25$
g	$\begin{cases} 2,0029 \\ 2,0028 \end{cases}$	$\begin{cases} 2,0027 \\ 2,0029 \end{cases}$	$\begin{cases} 2,0021 \\ 2,0025 \end{cases}$

3. Природа связи в слоистых соединениях графита со щелочными металлами

Имеющиеся в настоящее время данные позволили Салзано и Аронсону предложить модель, описывающую характер связи в слоистых соединениях графита с K, Rb и Cs^{9, 41-44}. Согласно этой модели, слоистые соединения состоят из «металлоподобных» углеродных сеток графита и слоев ионов металла M^+ . Авторы предположили, что положительные ионы образуются за счет передачи одного электрона атомами металла в проводящую зону соседнего слоя графита. Таким образом, атомы металла в ССГ полностью ионизированы и связь щелочного металла с углеродной сеткой графита образуется за счет электростатического взаимодействия положительных ионов металла со свободными электронами зоны проводимости соседних слоев графита так же, как образуется связь ионов металла с ароматическими анион-радикалами и дианионами. В пользу такой модели свидетельствует ряд данных:

1. Увеличение проводимости слоистых соединений графита со щелочными металлами по сравнению с графитом^{7, 10} и появление даже сверхпроводимости у слоистых соединений графита со щелочными металлами состава C_8M ⁷⁵.

2. Положительный температурный коэффициент сопротивления ССГ со щелочными металлами^{69–71}. Аналогичная зависимость наблюдается для соединений ароматических углеводородов со щелочными металлами в твердом состоянии^{72, 73}.

3. При исследовании оптических свойств соединений графита со щелочными металлами Хенниг⁸⁰ показал, что происходит перенос электронов от щелочного металла к углеродным сеткам графита.

4. Результаты изучения мессбауэровских спектров слоистых соединений графита с Cs показали, что Cs в этих соединениях полностью ионизирован⁸¹.

5. Величина межплоскостного расстояния в заполненном слое, по расчетам Сеттона⁸², соответствует сумме радиусов ионов металла M^+ и ван-дер-ваальсовой толщине углеродного слоя графита.

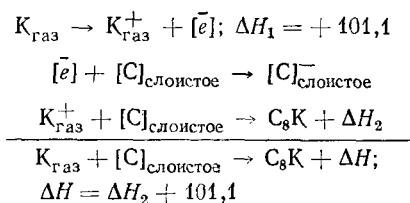
6. Незменность толщины заполненного слоя для соединений различных ступеней.

Эта модель позволила Салзано и Аронсону^{43, 44} объяснить изменение теплоты и энтропии реакции разложения слоистых соединений графита с K, Rb и Cs. Согласно табл. 8, образование соединения C_8M из $C_{10}M$ происходит с наибольшим тепловым эффектом, так как во всех ступенях, кроме Ib, необходимо затратить работу, чтобы отдалить углеродные сетки графита с 3,35 Å (в исходном графите) до 5,4–6,0 Å (в соединении графита со щелочным металлом) для того, чтобы металл проник в межплоскостное пространство. Образование C_8M из $C_{10}M$ не требует разделения графитовых плоскостей, так как в $C_{10}M$ все плоскости уже разделены. C_8M образуется за счет внедрения дополнительных атомов M в каждый слой. Поэтому теплота, выделяющаяся при образовании C_8M из $C_{10}M$ больше, чем теплота образования других фаз на величину работы, необходимой для отдаления слоев углерода от 3,35 до 5,4–6,0 Å. Повышение теплового эффекта реакции при образовании соединений от $C_{10}M$ до $C_{60}M$ Салзано и Аронсон объясняют уменьшением отталкивания соседних слоев ионов металлов, поскольку они разделены все большим числом углеродных слоев. На основании этой модели авторы рассчитали энергию связи цезия с графитом в ССГ с цезием⁴², используя цикл Борна — Габера. Рассчитанная Салзаном и Аронсоном энергия связи составляет (–67)–(–55) ккал/г-ат Cs и совпадает с величиной, найденной из термодинамических данных (55 ккал/г-ат Cs).

Расчет термодинамической стабильности ССГ с Cs различных ступеней показал⁴⁰, что наиболее устойчивыми должны быть фазы $C_{24}M$ — II ступень; $C_{36}M$ — III ступень; $C_{48}M$ — IV ступень; $C_{60}M$ — V ступень. Однако для соединений ступени I модель предсказывает, что фазы $C_{12}M$; $C_{16}M$ и $C_{20}M$ должны быть на порядок устойчивее, чем C_8M и $C_{10}M$. Таким образом, предложенная модель правильно описывает состав, строение и природу связи в соединениях от $C_{24}M$ до $C_{60}M$, однако мало эффективна при рассмотрении соединений состава C_8M и $C_{10}M$, поскольку а) для этих соединений отталкивание между соседними слоями ионов металла должно быть наибольшим, так как они разделены лишь одной углеродной сеткой графита, поэтому теплота образования соединения C_8M должна быть наименьшей, что противоречит экспериментальным данным; б) эта модель не предсказывает устойчивости соединений C_8M и $C_{10}M$, хотя экспериментально показано, что образуется соединение C_8M ,

а не $C_{12}M$ или $C_{16}M$; в) теплоты образования соединений графита со щелочными металлами C_8M и $C_{10}M$ из элементов, рассчитанные на основании моделей, существенно расходятся с экспериментальными величинами⁴⁰.

Однако данная модель позволяет качественно объяснить, почему при непосредственной реакции паров Li и Na с графитом ССГ образуются с трудом либо совсем не образуются. Согласно взглядам Мак-Донелла, Пинка и Уббелоде¹⁰, процесс внедрения щелочного металла в графит можно представить следующей схемой:



Рассчитанная величина $\Delta H_2 = -126$ ккал/г-ат К. Авторы полагают, что выделяющаяся энергия (ΔH_2) необходима для компенсации энергии ионизации калия. Исходя из потенциала ионизации щелочных металлов (Li, Na, K, Rb и Cs), авторы считают, что выделяющаяся на третьей стадии энергия достаточна для образования соединений графита с K, Rb и Cs и недостаточна, чтобы образовались соединения C_8Li и C_8Na . Поскольку модель Салзано и Аронсона подобна модели соединений ароматических углеводородов со щелочными металлами, то можно полагать, что сольватация будет тем дополнительным энергетическим фактором, который благоприятствует образованию ССГ с Li и Na. Действительно, данные Рудорфа²²⁻²⁴, а также Гиндероу и Сеттона²⁵ показывают, что атомы Li и Na, сольватированные аммиаком, аминами или гексаметаполом, проникают в графит при -50 и 20° соответственно, образуя соединения I ступени.

VI. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Опубликованы немногочисленные сведения о химических свойствах ССГ со щелочными металлами. Рудорф⁶ сообщил, что при действии воды на ССГ с K, Rb и Cs выделяется водород. Водород также выделяется при действии воды на соединения графита с литием^{16, 17} и, по данным^{27, 31}, при действии воды на тройные соединения графит — щелочной металл — ТГФ. К тем же результатам приводит действие воды на соединения графита с Li, K, Na и аммиаком²⁴. Интересно отметить, что при нагревании этих комплексов графита также выделяется водород и образуются амиды щелочных металлов²⁴. Во всех этих случаях количество водорода не определялось, хотя (исходя из сходства ССГ со щелочными металлами и ароматических анион-радикалов) можно ожидать, что при действии воды будет происходить гидрирование графита.

Действие водорода на соединения графита с K, Rb и Cs исследовали Саер и Херольд⁸³⁻⁸⁵. Авторы показали, что соединение C_8K медленно поглощает водород уже при комнатной температуре. Реакция ускоряется при нагревании. Образуются продукты C_8KH_x , причем x меняется с изменением температуры. Предельное значение $x=0,67$. Соединения C_8Rb и C_8Cs менее активны, чем C_8K . Максимальное значение x в C_8RbH_x , достигаемое при 60° , равно 0,05. C_8Cs не реагирует с водородом от -78

до $+150^\circ$. Соединение $C_{24}K$ поглощает H_2 , образуя $C_{24}KH_{0,25}$. Исследование структуры $C_8KH_{0,67}$ методом Дебая—Шерера показало, что линии, соответствующие C_8K , исчезают, причем фазы гидрида калия и графита не образуется. На дебаеграммах имеются отчетливые линии новой фазы с периодами идентичности $I_c=11,9 \text{ \AA}$; $I_a=4,92 \text{ \AA}$. Какой-либо интерпретации этой структуры авторы не приводят. Найденная в работе теплота сорбции водорода для соединения C_8K равна $8,1 \text{ ккал/г-ат K}$. Хотя C_8Cs не поглощает водород⁸⁴, это соединение катализирует реакцию изотопного обмена водорода с дейтерием и реакцию конверсии ортоводорода в параводород⁸⁶.

Согласно данным Дибольда и Херольда^{87, 88}, газообразный хлор, а также пары брома и иода очень энергично взаимодействуют с соединениями C_8M ($M=K; Cs$), образуя галогениды металлов, причем структура ССГ разрушается полностью. Данные рентгенографического анализа показывают, что образец состоит из фазы графита и фазы галогенида металла. Вода вымывает практически всю соль. Данные термогравиметрии⁸⁹ показывают, что соль в графите плавится при той же температуре, что и чистая соль.

В 1969 г. было указано⁹⁰, что кислород и окись углерода реагируют с ССГ C_8K с образованием фазы KO_2 или K_2CO_3 в смеси с графитом. По данным Судо с сотр.⁹¹, C_8K поглощает азот при комнатной температуре.

Восстановительные свойства C_8K были продемонстрированы Дженсеном с сотр.⁹² на примере реакции бис-(триалкилфосфит)дихлорида никеля (II) с избытком триалкилфосфита и C_8K с образованием комплекса низвалентного никеля: тетракис-(триэтилфосфит)никель(0).

Каталитические свойства ССГ со щелочными металлами исследовались в реакциях полимеризации олефинов^{84, 93–96}, в реакции изомеризации олефинов⁹⁷, а также в реакции алкилирования производных бензола олефинами⁹⁸ в кольцо и в боковую цепь. Исследование полимеризации этилена на C_8K ⁹³ показало, что при 200° и давлении 1000 ат образуются *транс*-моноолефины $C_8—C_{14}$ и небольшое количество твердого низкомолекулярного полиэтилена. Авторы отмечают большую каталитическую активность C_8K , чем чистого K , диспергированного в KCl или K_2O . По данным Хамбинга и Альдерсона⁹⁵, обработка соединений C_8K , $C_{16}K$, $C_{24}K$, $C_{36}K$, $C_{48}K$, $C_{60}K$ и $C_{64}K$ галогенидами алкилами или арилами и галогенидами переходных металлов (Ti ; Zr ; V ; Cr ; Mo) модифицирует их таким образом, что полученные соединения катализируют полимеризацию этилена, пропилена и бутилена при $50—250^\circ$ с образованием высокомолекулярных продуктов. Исследование полимеризации стирола на C_8K и $C_{24}K$ ⁹⁴ показало, что в этом случае скорость полимеризации меньше, а молекулярный вес полимера больше, чем в случае полимеризации в присутствии чистого тонкоизмельченного калия.

Данные Голэ и Стейна⁹⁶ показывают, что $C_{32}K$ также катализирует реакцию полимеризации стирола при $25—30^\circ$ в среде различных растворителей (ТГФ, бензол, циклогексан, гексан, CCl_4). Полимеризация диолефинов — бутадиена и изопрена^{94, 96, 99} на соединениях C_8K , $C_{24}K$ и $C_{32}K$ протекает с образованием полимерных продуктов, причем порядок присоединения — 1-2, 1-4-*транс*- (для бутадиена) и 1-2, 1-4,3-4-*транс* (для изопрена). Продукт присоединения в 1-4-*цис* не образуется.

В 1958 г. Подал и Фостер⁹⁸ обнаружили, что кроме реакции полимеризации этилена C_8K катализирует алкилирование бензола и толуола в ядро и в боковую цепь. При 110° и давлении этилена 700 ат из бензола и этилена образуется *втор*-бутилбензол (35%), диалкилбензолы и высшие моноалкилбензолы. Этилбензол не обнаружен. Эти данные противоположны результатам, полученным при использовании натрийорганиче-

ских соединений как катализаторов¹⁰⁰. Увеличение температуры до 200° приводит к образованию дифенила (19%) наряду со втор-бутилбензолом (23%). Появление дифенила связано, по мнению авторов, со сдвиганием анион-радикалов бензола, образующихся из бензола и графиткалия. Реакция толуола с этиленом приводит к образованию трифенилпентана (120°) или *n*-пропилбензола (55°). Из изопропилбензола образуется трет.-амилбензол (200°).

Оттмерс и Розе⁹⁷ изучили изомеризацию пентена-1 в *цис*- и *транс*-пентен-2 в присутствии C_8K , $C_{24}K$, $C_{36}K$, $C_{48}K$ и $C_{60}K$ в интервале 75—235°. Авторы нашли, что скорость реакции и отношение *транс*-пентен-2/*цис*-пентен-2 возрастают при повышении температуры. Активность катализаторов при одинаковой температуре изменяется в ряду $C_{60}K > C_{48}K > C_{36}K > C_{24}K > C_8K$.

В течение реакции активность катализатора уменьшается, причем чем выше температура, тем резче.

Сравнение каталитической активности этих соединений с промышленным алюмосиликатным катализатором⁹⁷ показывает, что при низких температурах активнее соединение графита с калием, а при высоких активнее алюмосиликатный катализатор.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Fredenhagen, G. Cadenbach, Ztschr. anorg. allg. Chem., **158**, 249 (1926).
2. K. Fredenhagen, H. Suck, Там же, **178**, 353 (1929).
3. A. Herold, L. Hackspill, C. r., **232**, 838 (1951).
4. A. Herold, Там же, **232**, 1484 (1951).
5. A. Herold, Bull. Soc. Chim. France, **1955**, 999.
6. W. Rüdorff, E. Schulze, Ztschr. anorg. allg. Chem., **277**, 156 (1954).
7. D. M. Ottmers, H. F. Rose, Carbon, **4**, 125 (1966).
8. F. J. Solzano, S. Aronson, J. Inorg. Nucl. Chem., **26**, 1456 (1964).
9. F. J. Salzano, S. Aronson, D. Bellafiore, J. Chem. Phys., **49**, 434 (1968).
10. F. R. M. McDonnell, R. C. Rink, A. R. Ubbelohde, J. Chem. Soc., **1951**, 191.
11. G. R. Hennig, Proc. 1st. and 2nd Conf. on Carbon, University of Buffalo, USA, **1956**, стр. 103.
12. R. C. Asher, S. A. Wilson, Nature, **181**, 409 (1958).
13. L. M. Dzurus, G. R. Hennig, C. L. Montet, Proc. 4th Biennial Conf. on Carbon, **1960**, стр. 165.
14. H. L. Recht, G. M. Wolten, D. E. G. Gilmartin, Inorg. Nucl. Chem., **23**, 275 (1961).
15. W. C. Sleppy, Inorg. Chem., **5**, 2102 (1966).
16. R. Jusa, V. Whel, Naturwiss., **52**, 560 (1965).
17. M. Bagouin, D. Guerard, A. Herold, C. r., **262**, 557 (1966).
18. I. R. Bolton, A. Currington, Mol. Phys., **4**, 271 (1961).
19. Radical-ions, N. Y. Interscience Publ., 1968.
20. D. E. Paul, D. Lipkin, S. E. Weissman, J. Am. Chem. Soc., **78**, 116 (1956).
21. G. J. Haijtitink, E. de Boer, P. H. Vander Meij, W. P. Weijland, Rec. trav. chim., **75**, 487 (1956).
22. W. Rüdorff, E. Schulze, O. Rubisch, Ztschr. anorg. allg. Chem., **282**, 232 (1955).
23. W. Rüdorff, S. Schulze, Angew. Chem., **66**, 305 (1954).
24. W. Rüdorff, Там же, **71**, 487 (1959).
25. D. Ginderow, R. Setton, Carbon, **6**, 81 (1968).
26. H. Normant, T. Cuvignig, Y. Normant, B. Angelo, Bull. Soc. Chim. France, **1965**, 3441.
27. C. Stein, L. Bonnetain, J. Golé, Там же, **1966**, 3166.
28. J. Golé, C. Stein, C. r., **260**, 6351 (1965).
29. C. Stein, Там же, **261**, 1294 (1965).
30. C. Stein, Там же, **264C**, 16 (1967).
31. C. Stein, J. Poulenard, L. Bonnetain, J. Golé, Там же, **260C**, 4503 (1965).
32. N. Nominé, L. Bonnetain, Там же, **264C**, 2086 (1967).
33. N. Nominé, L. Bonnetain, Там же, **264C**, 2084 (1967).

34. M. Rose, M. Prost, J. Golé, Там же, **265C**, 616 (1967).
35. M. D. Ginderow, M. R. Setton, Там же, **266C**, 1515 (1968).
36. M. Berthalot, *Ann. Chem.*, **12**, 155 (1967).
37. А. И. Шагенштейн, Э. С. Петров, *Усп. химии*, **36**, 269 (1967).
38. L. Qurtermann, W. Primak, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 806 (1952).
39. D. Saehr, *Bull. soc. chim. France*, **1964**, 1287.
40. F. J. Salzano, S. Aronson, *J. Chem. Phys.*, **45**, 2221 (1966).
41. F. J. Salzano, S. Aronson, Там же, **45**, 4551 (1966).
42. F. J. Salzano, S. Aronson, Там же, **44**, 4320 (1966).
43. F. J. Salzano, S. Aronson, Там же, **43**, 149 (1965).
44. F. J. Salzano, S. Aronson, Там же, **42**, 1323 (1965).
45. R. Setton, *Bull. soc. chim. France*, **1960**, 521.
46. F. J. Salzano, S. Aronson, *J. Chem. Phys.*, **47**, 2978 (1967).
47. R. Setton, *Bull. Soc. Chim. France*, **1960**, 1758.
48. A. Herold, D. Saehr, Там же, **1964**, 673.
49. R. Setton, Там же, **1962**, 886.
50. R. Setton, Там же, **1962**, 1176.
51. B. Carton, A. Herold, *C. r.*, **267C**, 959 (1969).
52. C. Kröger, W. Ruland, *Brenstoff. Chem.*, **36**, 97 (1955).
53. A. D. Growell, *J. Chem. Phys.*, **29**, 446 (1958).
54. L. A. Girifalco, R. A. Lad, Там же, **25**, 693 (1956).
55. R. J. Grod, L. A. Girifalco, G. Kraus, *J. Phys. Chem.*, **62**, 1418 (1958).
56. H. Inakuchi, S. Shiba, T. Handa, H. A. Kamatu, *Bull. Soc. Chem. Japan*, **25**, 299 (1952).
57. D. E. Nixon, G. S. Parry, *Brit. J. Appl. Phys.*, **1**, 291 (1968).
58. G. S. Parry, D. E. Nixon, *Nature*, **216**, 5118, 909 (1967).
59. A. Schleele, M. Wellmann, *Ztschr. physik. Chem., Abt. B*, **18**, 1 (1932).
60. R. S. Asher, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **10**, 238 (1959).
61. M. Nomine, L. Bonnetain, *C. r.*, **266C**, 867 (1968).
62. L. C. Blackmann, J. F. Mathews, A. R. Ubbelohde, *Proc. Roy. Soc.*, **258**, 339 (1960).
63. F. J. Salzano, M. Strongin, *Phys. Rev.*, **153**, 533 (1967).
64. A. P. Ubbelohde, R. C. Blackman, J. F. Mathews, *Nature*, **183**, 454 (1959).
65. G. R. Hennig, *J. Chem. Phys.*, **19**, 922 (1951).
66. G. Hennig, Там же, **20**, 1438 (1952).
67. M. L. Dzerus, G. R. Hennig, Там же, **27**, 275 (1957).
68. G. F. Newell, Там же, **27**, 240 (1957).
69. J. J. Murray, A. R. Ubbelohde, *Proc. Roy. Soc.*, **A312**, 371 (1969).
70. R. C. Croft, *Quart. Rev.*, **4**, 1 (1960).
71. G. R. Hennig, *Progr. Inorg. Chem.*, **1**, 125 (1959).
72. А. Р. Уббелоде, Ф. А. Льюис, *Графит и его кристаллические соединения*, «Мир», Москва, 1965.
73. W. A. Holmes-Walker, A. R. Ubbelohde, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 720.
74. W. A. Holmes-Walker, A. R. Ubbelohde, Там же, **1955**, 4089.
75. W. B. Hannay, T. H. Geballe, B. T. Matthias, K. Gunders, P. Schmidt, D. MacNair, *Phys. Rev. Letters*, **14**, 225 (1965).
76. B. Smaller, G. R. Hennig, E. L. Jasaitis, *Phys. Rev.*, **97**, 239 (1955).
77. R. Juza, A. Schmeckenberger, *Ztschr. anorg. Chem.*, **292**, 46 (1957).
78. R. Juza, H. Leüble, L. Heinlein, Там же, **258**, 105 (1949).
79. M. Rose, C. Naceache, J. Golé, *C. r.*, **266**, 421 (1968).
80. G. R. Hennig, *J. Chem. Phys.*, **43**, 1201 (1965).
81. 8th Conference in Carbon State university of New York at Buffalo, Buffalo, N. Y., 19—23 June, 1967.
82. R. Setton, *Proc. 7th. Conf. Carbon. Cleveland*, 1965.
83. D. Saehr, A. Herold, *Bull. soc. chim. France*, **1965**, 3130.
84. A. Herold, D. Saehr, *C. r.*, **250**, 545 (1960).
85. A. Herold, D. Saehr, *Bull. soc. chim. France*, **1960**, 1039.
86. H. Inokuchi, N. Wakagama, T. Kondow, J. Mori, *J. Chem. Phys.*, **46**, 837 (1967).
87. R. Diebold, A. Herold, *C. r.*, **252C**, 1328 (1961).
88. R. Diebold, A. Herold, *Bull. soc. chim. France*, **1963**, 578.
89. C. Mazieres, N. Platzter, R. Setton, Там же, **1961**, 1982.
90. N. Daumas, A. Herold, *C. r.*, **268C**, 373 (1969).
91. M. Sudo, M. Ichikawa, M. Soma, T. Onishi, K. Tamary, *J. Phys. Chem.*, **73**, 1174 (1969).
92. K. A. Jensen, B. Nygaard, G. Clisson, P. H. Nielsen, *Acta Chem. Scand.*, **19**, 768 (1965).

93. H. E. Podal, N. E. Foster, A. P. Giraitis, *J. Org. Chem.*, **23**, 82 (1958).
94. J. Parrod, G. Beinert, *J. Polymer Sci.*, **53**, 99 (1961).
95. J. K. Hambling, G. W. Alderson, *Бельг. пат.* 616562 (1962) *C. A.*, **58**, 586g (1963).
96. J. Gole, C. Stein, *J. Polymer. Sci.*, **1968C**, № 16, Intern. Symp. on Macromolecular Chem., т. 7, 3779 (1968).
97. D. M. Ottmers, N. F. Rase, *Ind Eng. Chem.*, **58**, № 8, Fundamentals, 5, № 3, 302 (1966).
98. H. E. Podal, N. E. Foster, *J. Org. Chem.*, **23**, 401 (1958).
99. *Ам. пат.* 2965624 (1960); *C. A.*, **55**, 8932g (1961).
100. H. Pines, V. Mark, *Abstr. of Paperes 127th Meeting American Chemical Society, Cincinnati, Ohio, March 29 to April 7, 1955*, стр. 21 N.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР,
Москва
