

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 7

ИЮЛЬ — 1980 г.

ТОМ XLIX

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.11

ТЕРМОХИМИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НЕПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Б. И. Тельной, И. Б. Рабинович

Обсуждены описанные в литературе исследования энталпий образования (ΔH_f^0) разнообразных органических соединений непереходных элементов I—VI групп периодической системы (450 веществ). Рекомендованные значения ΔH_f^0 табулированы. Рассмотрены варианты метода энталпии сгорания и метода реакционной калориметрии, применявшимся для измерения энталпий образования; отмечены особенности, преимущества и недостатки конкретных экспериментальных методик. Все приведенные термохимические величины пересчитаны с учетом современных исходных данных. По значениям энталпий образования рассчитаны средние энергии диссоциации (\bar{D}) для 115 химических связей, образуемых непереходными элементами (E^{nn}) в их органических соединениях. Установлена закономерность изменения величины $\bar{D}(E^{nn}-R)$, где R — радикал, с изменением атомного номера элемента E^{nn} вдоль соответствующей группы периодической системы; описано влияние природы радикала на величину $\bar{D}(E^{nn}-R)$.

Библиография — 260 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1137
II. Соединения непереходных элементов I группы	1141
III. Соединения непереходных элементов II группы	1142
IV. Соединения непереходных элементов III группы	1144
V. Соединения непереходных элементов IV группы	1150
VI. Соединения непереходных элементов V группы	1159
VII. Соединения непереходных элементов VI группы	1164
VIII. Средние энергии диссоциации связей, образуемых непереходными элементами в органических соединениях	1164

I. ВВЕДЕНИЕ

В последние 20 лет многие органические соединения непереходных элементов нашли важное применение в народном хозяйстве. Хорошо известно, например, применение магнийорганических галогенидов (соединений Гриньара) в качестве промежуточных продуктов промышленного синтеза большого числа органических веществ: использование алкильных и алкилгалогенидных соединений алюминия, а также литийалкилов

как компонентов катализитических смесей для процессов полимеризации. Кремнийорганические соединения применяются для получения смазочных средств, каучукообразных полимеров с широкой температурной областью высокой эластичности, полимерных пленок с избирательной газопроницаемостью и для других целей. В последние годы разрабатываются методы использования алкильных соединений ряда непереходных элементов II—VI групп для промышленного синтеза полупроводниковых соединений вида $A^{III}-B^V$, $A^{II}-B^VI$ и $A^{II}-B^IV$. Имеются и другие важные перспективы применения рассматриваемых соединений.

В то же время до сих пор не определены или только оценены термодинамические параметры процессов синтеза и реакций многих промышленно важных органических соединений непереходных элементов. Это затрудняет разработку и усовершенствование технологии процессов их производства и применения. Проведение расчетов термодинамических параметров указанных реакций в ряде случаев невозможно из-за отсутствия в литературе данных о термодинамических свойствах исходных соединений. В других же случаях такие данные имеются, но они рассеяны по разным литературным источникам, и не отобраны наиболее надежные результаты. В первую очередь это касается энталпий образования.

В данном обзоре критически рассмотрены энталпии образования всех 450 органических соединений непереходных элементов, соответствующие сведения о которых опубликованы в 250 статьях в научных журналах разных стран по 1977 г. *, причем рекомендованы надежные значения стандартных энталпий образования указанных веществ.

Стандартной энталпии образования соединения $\Delta H_{f,298}^0$ называют энталпию реакции его получения при стандартных условиях (298 К; 101325 Па), в стабильном при этих условиях физическом состоянии, из простых веществ в их стабильных состояниях при стандартных условиях. Во многих случаях такие реакции не являются реальными, так что энталпии их невозможно измерить, но указанные величины можно вычислить на основе закона Гесса по энталпиям других (реальных) реакций с участием интересующих соединений.

Именно стандартные энталпии образования соединений выбраны в качестве основных термохимических величин для расчета энталпий разнообразных других реакций при стандартных условиях на основе закона Гесса по уравнению

$$\Delta H_{r,298}^0 = \sum_i v_i \Delta H_{f,298}^0 (i) - \sum_j v_j \Delta H_{f,298}^0 (j), \quad (1)$$

где v — стехиометрический коэффициент реагента в уравнении реакции, индексы i и j обозначают продукты реакции и исходные вещества соответственно **. Пересчет энталпии реакции при 298 К к любой температуре T производится по формуле Кирхгоффа:

$$\Delta H_{r,T}^0 = \Delta H_{r,298}^0 + \int_{298}^T \Delta (vC_p) dT, \quad (2)$$

где $\Delta (vC_p) = \sum_i v_i C_p (i) - \sum_j v_j C_p (j)$; $C_p = f(T)$ — теплоемкость реагента при

* В монографии¹, опубликованной в Англии в 1970 г. (русского перевода нет), приведены свойства ~200 таких соединений.

** Если в данном процессе не совершается полезная работа (например, работа электрического тока) и он протекает при постоянном давлении, то энталпия процесса равна выделившейся или поглощенной системой извне теплоте в расчете на одну и ту же массу прореагировавших веществ.

постоянном давлении. При этом обычно пользуются полиномами $C_p = =a+bT+cT^2$, аппроксимирующими экспериментальные данные. В (2) принято, что в интервале (298— T) К реагенты не претерпевают фазовых превращений. В противных случаях необходимо учитывать также энталпии этих переходов.

Энталпии образования органических соединений (ОС) рассчитывают, как правило, из экспериментальных значений энталпий сгорания их (ΔH_c^0) в кислороде* (метод энталпий сгорания) по формуле (3), вытекающей из (1):

$$\Delta H_{f,298}^0 (\text{ОС}) = \sum_i v_i \Delta H_{f,298}^0 (i) - \Delta H_{c,298}^0 (\text{ОС}), \quad (3)$$

где индекс i обозначает продукты сгорания (CO_2 , H_2O и другие окислы). В ряде случаев величины $\Delta H_f^0 (\text{ОС})$ рассчитывают из энталпий других реакций с участием данного органического соединения (метод реакционной калориметрии). В расчетах по формулам (1) и (3) значения $\Delta H_{f,298}^0$ для всех реагентов, кроме исследуемого вещества, являются табличными величинами^{1, 2}.

Сожжение элементоорганических соединений с целью определения их энталпии сгорания производят в калориметрах с неподвижными (стационарными) или вращающимися бомбами. Сожжение таких веществ в стационарной бомбе применял еще Бертло³ (1899 г.) при изучении термохимии диметил- и диэтилртути. Специфические трудности, сопровождающие изучение элементоорганических соединений в стационарной бомбе, впервые были выявлены гораздо позднее, когда Лонг и Норриш⁴ (1949 г.) детально изучили образующиеся в бомбе продукты сгорания ряда алкильных соединений цинка, кадмия, бора и алюминия. Эти исследователи установили два фактора, снижающих точность измерения энталпий сгорания: неполное окисление исходных веществ и возможность дополнительных реакций между образовавшимися продуктами сгорания.

Однако несмотря на часто встречающиеся методические осложнения, метод сожжения в стационарной бомбе получил широкое распространение и в настоящее время является основным методом изучения термохимии элементоорганических соединений. В частности, он успешно применяется при изучении органических соединений ртути, олова, германия и некоторых других металлов, продукты окисления которых в калориметрической бомбе нетрудно идентифицировать.

Для преодоления трудностей, характерных для сгорания веществ в стационарной бомбе, Гуд и сотр.⁵⁻⁹ разработали методику определения энталпии сгорания элементоорганических соединений некоторых классов путем сожжения их во вращающейся бомбе. Этот метод предусматривает растворение продуктов сгорания в специально подобранном растворителе с целью получения термодинамически однозначного конечного состояния реагирующей системы. Такой способ сожжения успешно применялся к органическим соединениям бора, кремния, германия, свинца, фосфора, мышьяка, висмута и селена. Тем не менее необходимость подбора соответствующего растворителя в каждом конкретном случае, появление новых источников ошибок и трудоемкость выполнения ряда операций препятствуют широкому применению методики вращающейся бомбы.

* Энталпия образования молекулярного кислорода, как и других простых веществ, равна нулю при любой температуре.

Из вариантов метода реакционной калориметрии наибольшее распространение получили определения энталпий реакций гидролиза и галогенирования. В случае сравнительно быстрого протекания выбранных реакций при температурах, близких к комнатной, и отсутствия побочных процессов эти способы приводят к более точным результатам, чем сожжение исследуемых соединений в калориметрической бомбе. Однако их трудно применить к новым, малоизученным классам соединений, для которых сложно выбрать реакции, удобные для калориметрических измерений.

В табл. 1—5 приведены величины энталпий образования органических соединений непереходных элементов, выбранные нами как наиболее надежные в результате анализа соответствующих литературных источников. При выборе этих величин мы обращали внимание на метод определения их, чистоту исходных препаратов, однозначность результатов анализа продуктов проведенных реакций и уровень выполнения калориметрического эксперимента (учет необходимых поправок, погрешность измерений и расчетов). В случаях, когда данное вещество изучалось неоднократно, в табл. 1—5 приведены все ссылки (в хронологическом порядке), и жирным шрифтом выделены те из них, на основании которых произведен выбор наиболее надежного значения ΔH_f^0 . После номеров ссылок на оригинальную литературу в скобках указан метод определения этой величины, причем приняты обозначения: SB — сожжение в стационарной бомбе, RB — сожжение во вращающейся бомбе, R — метод реакций. Энталпии парообразования или сублимации, необходимые для вычисления ΔH_f^0 в газообразном мономерном состоянии, в большей части случаев приводятся в тех же работах, в которых даны экспериментальные значения энталпий образования в конденсированном состоянии. В остальных случаях они взяты авторами из работ^{1, 10, 11}.

Анализ литературного материала показал, что реальная точность определения величин ΔH_f^0 рассматриваемых соединений обычно не лучше 1 ккал/моль, и лишь в самых благоприятных случаях (в основном при использовании метода реакционной калориметрии) она составляет $\sim 0,5$ ккал/моль. Достижение более высокой точности лимитируется, с одной стороны, спецификой данного калориметрического опыта, с другой — необходимостью использования при расчетах ряда вспомогательных термохимических величин. Значения последних, приводимые в современных справочниках^{10, 11}, часто не являются достаточно точными и согласующимися между собой. Поэтому авторы данного обзора сочли целесообразным провести соответствующее округление выбранных экспериментальных значений ΔH_f^0 .

Все значения энталпий образования и средних энергий диссоциации связей, взятые из оригинальных работ, пересчитаны нами с учетом новых значений энталпий образования соединений и атомов, приведенных в справочнике¹¹. При отсутствии в¹¹ необходимых сведений последние брали из публикаций^{2, 10, 12—14}.

Наряду с соединениями, содержащими связи элемент — углерод, нами рассмотрены также некоторые соединения, не содержащие таковых, но по своему составу и физико-химическим свойствам близкие к элемент-органическим веществам. В обзор не включены органические соединения, содержащие, кроме связей C—H и C—C, только связи углерода с кислородом, галогеном, азотом или серой. Для этих веществ имеется очень большое число термохимических данных^{1, 2}, и их целесообразно рассмотреть отдельно.

В каждой из табл. 1—5 вещества расположены в порядке возрастания атомного номера входящих в них непереходных элементов данной групп-

ны периодической системы. Для одного и того же элемента вместе сгруппированы родственные соединения. При этом сначала указаны соединения, содержащие, кроме данного элемента, только углерод и водород; далее следуют соединения, содержащие также кислород, галоген, азот или серу. Гетероциклические соединения выделены в отдельные группы и расположены в аналогичном порядке. Физические состояния веществ, к которым относятся значения ΔH_f^0 , обозначены (к) — кристалл, (ж) — жидкость (приводятся у формул соединений), и (г) — газ (приведена в скобке у обозначения энталпии образования: ΔH_{f0}^0 (г)).

Рассмотренные в обзоре величины энталпии образования (ΔH_f^0) выражены в термохимических килокалориях (1 ккал = 4,1840 кДж) и отнесены к стандартному давлению 101325 Па (на что указывает верхний индекс 0) и стандартной температуре 298,15 К.

II. СОЕДИНЕНИЯ НЕПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ I ГРУППЫ

Рекомендуемые значения энталпий образования указанных веществ приведены в табл. 1.

Авторы¹⁶ определили энталпии образования этиллития и *n*-бутиллития методом энталпии сгорания. Указанные соединения окислялись в условиях стационарной калориметрической бомбы до LiO_2 (к), CO_2 (г) и H_2O (ж). Химическим анализом твердых продуктов сгорания было установлено отсутствие в них существенных количеств Li_2O_2 и Li_2CO_3 .

Более надежным способом определения энталпии образования литийорганических соединений ряд авторов^{15, 17-20} считает применение различных вариантов метода реакционной калориметрии. Так, в работе¹⁷ вычислена энталпия образования *n*-бутиллития по калориметрически измеренной энталпии его гидролиза: ΔH_f^0 (*n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (ж)) = $-31,4 \pm 0,7$ ккал/моль. Это значение, однако, близко к найденному методом энталпии сгорания¹⁶ ($-31,8 \pm 1,7$ ккал/моль). В табл. 1 для энталпии образования *n*-бутиллития приведено усредненное значение результатов^{16, 17}. Удобными для калориметрических измерений являются также реакции взаимодействия литийорганических соединений с газообразным HBr . Изучение термохимии таких процессов, протекающих в среде петролейного эфира при комнатной температуре, позволило¹⁵ рассчитать энталпии образования 11 органических соединений лития.

Энталпии образования этилатов щелочных металлов найдены в работах^{19, 20} по измеренным калориметрическим методом энталпиям их

ТАБЛИЦА 1

Стандартные энталпии образования органических соединений непереходных элементов I группы, (ккал/моль)*

Соединение	ΔH_f^0	Ссылки	Соединение	ΔH_f^0	Ссылки
CH_3Li (к)	$-17,9 \pm 0,5$	15 (R)	$n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Li}$ (к)	$+0,9 \pm 0,5$	15 (R)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$ (к)	$-13,5 \pm 0,5$	16 (SB), 15 (R)	$n\text{-C}_1\text{C}_6\text{H}_4\text{Li}$ (к)	$+4,3 \pm 0,5$	15 (R)
$\text{C}_3\text{H}_7\text{Li}$ (ж)	$-1,4 \pm 0,5$	15 (R)	CH_3NHLi (к)	$-22,5 \pm 0,5$	18 (R)
$(\text{CH}_3)_2\text{CHLi}$ (ж)	$-13,8 \pm 0,5$	15 (R)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OLi}$ (к)	-109 ± 1	19 (R)
<i>n</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (ж)	$-31,6 \pm 0,5$	17 (R), 16 (SB)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ (к)	-98 ± 1	19 (R)
		15 (R)			
<i>втор</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (ж)	$-21,0 \pm 0,5$	15 (R)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OK}$ (к)	-98 ± 1	19 (R)
<i>трет</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (ж)	$-22,0 \pm 0,5$	15 (R)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ORb}$ (к)	-97 ± 1	20 (R)
$\text{C}_5\text{H}_9\text{Li}$ (к)	$+11,8 \pm 0,5$	15 (R)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCs}$ (к)	-97 ± 1	20 (R)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Li}$ (к)	$+3,7 \pm 0,5$	15 (R)			

* Пояснения к таблице см. во введении.

реакций с водным раствором серной кислоты. Для расчета значений ΔH_f^0 рассматриваемых соединений в газообразном состоянии нужны, кроме данных табл. 1, соответствующие значения энталпий возгонки (испарения), которых в литературе нет. Для этиллития и *н*-бутиллития изучена^{16, 21} температурная зависимость давления пара. Однако вычисление энталпии возгонки (испарения) по данным этих работ осложняется тем, что указанные соединения переходят в пар в виде ассоциатов. Так, этиллитий возгоняется в виде тетрамерных и гексамерных молекул^{22, 23}. Изучение ассоциации газообразного *н*- C_4H_9Li не проводилось, но известно²⁴, что газообразный *трет*-бутиллитий тетramerен.

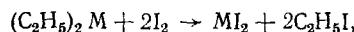
III. СОЕДИНЕНИЯ НЕПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ II ГРУППЫ

Рекомендуемые значения энталпий образования указанных веществ приведены в табл. 2.

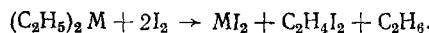
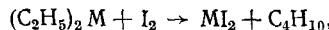
Применение метода энталпий сгорания к цинкорганическим соединениям связано с серьезными методическими трудностями. Во-первых, полнота окисления этих соединений в калориметрической бомбе никогда не достигает 100%. Так, при изучении диэтилцинка авторы работы⁴ произвели 50 сожжений этого вещества, но ни в одном из них не было полного сгорания, что установлено как визуальным осмотром содержимого бомбы после опытов, так и химическим анализом продуктов сгорания. Во-вторых, возможны трудно учитываемые реакции между образовавшимися продуктами сгорания. Например, при сгорании диметилцинка образующаяся окись цинка частично подвергалась гидратации, а частично (~8%) взаимодействовала с углекислым газом с образованием карбоната цинка. Поэтому обработка экспериментальных результатов в работе⁴ включала вычисление поправок, обусловленных как неполным сгоранием исследуемых соединений цинка, так и протеканием побочных реакций между продуктами их сгорания.

Для нахождения ΔH_f^0 метильных и этильных соединений цинка и кадмия Скиннер и сотр.^{30, 34} измерили энталпии их гидролиза, иодирования и взаимодействия с водным раствором серной кислоты. Реакции гидролиза приводили к образованию гидроокисей металлов, причем не были установлены модификации образующихся $Zn(OH)_2$ и $Cd(OH)_2$, что вносило некоторую ошибку в расчет ΔH_f^0 исследуемых соединений.

Изучение процессов иодирования в работах^{30, 34} осложнялось протеканием побочных реакций. Например, в случае этильных соединений наряду с основным процессом



где M — Zn или Cd имели место реакции



Тепловые поправки, обусловленные указанными побочными реакциями, были учтены авторами^{30, 34} в расчетах энталпий образования исследованных веществ. Реакция взаимодействия алкилов цинка и кадмия с водным раствором серной кислоты оказалась более удобной для калориметрического изучения, чем гидролиз и иодирование тех же соединений, ввиду ее быстрого протекания и однозначности образующихся продуктов.

Применение рассмотренных вариантов метода реакционной калориметрии для каждого из указанных соединений привело к хорошо согла-

ТАБЛИЦА 2

Стандартные энталпии образования органических соединений непереходных элементов II группы, ккал/моль *

Соединение	ΔH_f^0	ΔH_f^0 (г)	Ссылки	Соединение	ΔH_f^0	ΔH_f^0 (г)	Ссылки
$(C_6H_6)_2Be$ (к)	+37±1	+73±5	25(R)	$(n-C_4H_9)_2Hg$ (ж)	-23±2	-7±2	38(SB)
$(C_6H_10O_2)_2Be$ (к)	-298±1	-276±1	26(R)	$(изо-C_4H_9)_2Hg$ (ж)	-24±2	-9±2	38(SB)
$(C_{10}H_{16}O_2)_2Be$ (к)	-386±2	-362±2	26(R)	$(изо-C_6H_{11})_2Hg$ (ж)	-37±2	-20±3	38(SB)
$(C_6H_4F_2O_2)_2Be$ (к)	-597±2	-574±2	26(R)	$(C_6H_5)_2Hg$ (к)	+67,3±0,5	+94,3±0,5	36(SB), 40(R), 41(SB), 42(SB)
$(цикло-C_7H_5O_2)_2Be$ (к)	-208±1	-184±5	26(R)	$(C_2H_5Hg)_2O$ (к)	-23±2	-	43(R)
$(C_5H_5)_2Mg$ (к)	+16±1	+32±1	27(R)	$C_2H_5HgO_2C(CH_3)_2C_6H_5$ (к)	-18±2	-	43(R)
$n-C_4H_9MgCl$ (к) **	-107,7±0,5	-	28(R)	$(CN)_2Hg$ (к)	+63±2	+89±2	44(R)
$(C_6H_7O_2)_2Ca$ (к)	-313±1	-300±4	29(R)	CH_3HgCl (к)	-28,6±0,5	-13,1±0,5	35(R)
$(CH_3)_2Zn$ (ж)	+5,7±0,5	+12,8±0,5	4(SB), 30(R)	CH_3HgBr (к)	-21±1	-5±1	35(R)
$(C_2H_5)_2Zn$ (ж)	+3,9±0,5	+13,4±0,5	4(SB), 30(R)	CH_3HgI (к)	-10,6±0,5	+5±1	35(R)
$(n-C_3H_7)_2Zn$ (ж)	-14±6	-3±6	31—33(SB)	C_2H_5HgCl (к)	-34±1	-16±1	37(R)
$(n-C_4H_9)_2Zn$ (ж)	-25±6	-12±6	4(SB)	C_2H_5HgBr (к)	-26±1	-8±1	37(R)
$(C_6H_7O_2)_2Zn$ (к)	-223±1	-208±4	4(SB)	C_2H_5HgI (к)	-16±1	+3±1	37(R)
$(C_{10}H_8O_2)_2Zn$ (к)	-179±1	-166±4	29(R)	$n-C_3H_7HgCl$ (к)	-40,8±0,5	-21±2	39(R)
$(CH_3)_2Cd$ (ж)	+16±1	+25±1	29(R)	$n-C_3H_7HgBr$ (к)	-32,3±0,5	-12±2	39(R)
$(C_2H_5)_2Cd$ (ж)	+13±1	+24±1	4(SB), 34(R)	$n-C_3H_7HgI$ (к)	-21,9±0,5	-1±2	39(R)
$(CH_3)_2Hg$ (ж)	+13±1	+21±1	30(R), 31—33(SB)	$изо-C_3H_7HgCl$ (к)	-40,5±0,5	-20±2	39(R)
$(C_2H_5)_2Hg$ (ж)	+7,3±0,5	+18±1	35(R), 36(SB)	$изо-C_3H_7HgBr$ (к)	-32,8±0,5	-13±2	39(R)
$(n-C_3H_7)_2Hg$ (ж)	-5,6±0,5	+7,4±0,5	31—33(SB)	$изо-C_3H_7HgI$ (к)	-22,4±0,5	-1±2	39(R)
$(изо-C_3H_7)_2Hg$ (ж)	-4±1	+9±1	38(SB), 39(R)	C_6H_5HgCl (к)	+0,1±0,5	+25±2	40(R)
			38(SB), 39(R)	C_6H_5HgBr (к)	+8±1	+33±2	40(R)
				C_6H_5HgI (к)	+18±1	+43±2	40(R)

* Пояснения к табл. см. во введении.

** Энталпии образования эфирных растворов ряда галогенсодержащих магнийорганических соединений приведены в работах 45, 46.

сующимся между собой результатам. Так, для $\Delta H_f^\circ[(C_2H_5)_2Zn(ж)]$ авторы³⁰ получили значения $+4,7 \pm 0,3$ ккал/моль (по реакции гидролиза), $+4,0 \pm 1,0$ ккал/моль (по реакции иодирования) и $+2,8 \pm 0,5$ ккал/моль (по реакции взаимодействия с серной кислотой), а для $\Delta H_f^\circ[(CH_3)_2Cd(ж)]$ теми же способами найдено^{30, 34} соответственно $+15,2 \pm 0,2$; $+17,0 \pm 0,1$ и $+15,7 \pm 0,3$ ккал/моль.

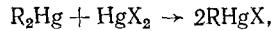
Для цинкорганических соединений наблюдается, кроме того, хорошее соответствие между значениями ΔH_f° , найденными методом реакционной калориметрии³⁰ и методом энталпий сгорания⁴. Поэтому выбор величин ΔH_f° для указанных соединений основан нами на результатах, полученных как тем, так и другим способами.

В случае кадмийорганических соединений имеются существенные различия между значениями ΔH_f° , полученными разными калориметрическими методами. Так, для энталпии образования жидких $(CH_3)_2Cd$ и $(C_2H_5)_2Cd$ методом сожжения получены^{4, 31-33} значения $+20,5 \pm 2,8$ и $+20,9 \pm 0,8$ ккал/моль, а методом реакционной калориметрии^{30, 32} — значения $+16 \pm 1$ и $+13 \pm 1$ ккал/моль соответственно. Авторы⁴ отмечают, что при сгорании в калориметрической бомбе кадмийорганических соединений твердые продукты сгорания всегда содержат наряду с окислом CdO значительные количества металлического кадмия и неокислившегося углерода. Точный расчет связанных с этим поправок затруднителен, что могло быть причиной получения ошибочных результатов в работах^{4, 31-33}. Поэтому при выборе значений ΔH_f° для кадмивых соединений мы учитывали только результаты^{30, 34}, полученные методом реакционной калориметрии.

Большое внимание ряда термохимиков привлекало изучение ртутьорганических соединений. При сгорании этих веществ в калориметрической бомбе происходит превращение их в углекислый газ, воду и жидкую ртуть. При этом небольшое количество ртути (до 10%) окисляется до HgO и $HgNO_3$, что требует учета соответствующих тепловых поправок. Корректный учет их позволяет получить достаточно надежные результаты, на что указывает совпадение в пределах 1 ккал/моль значений ΔH_f° для диметил-, диэтил- и дифенилртути, найденных, с одной стороны, методом сожжения^{38, 41, 42}, а с другой — методом реакционной калориметрии^{35, 37, 40}.

Энталпии образования соединений R_2Hg , где $R—CH_3, C_2H_5, C_3H_7$ и C_6H_5 , получены Скиннером и сотр.^{35, 37, 39, 40} путем изучения энталпий реакций бромирования и иодирования указанных веществ.

Те же авторы изучили термохимию процессов



где $X—Cl, Br, I$, что дало возможность по предварительно найденным энталпиям образования соединений R_2Hg рассчитать значения ΔH_f° образующихся продуктов $RHgX$ (табл. 2).

IV. СОЕДИНЕНИЯ НЕПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ III ГРУППЫ

Рекомендуемые значения энталпий образования указанных веществ приведены в табл. 3.

Термохимия борогоранических соединений изучена сравнительно хорошо. Первыми в этой области были проведены исследования^{4, 47, 48, 54}. Авторы указанных работ, используя стационарную калориметрическую бомбу, измерили энталпии сгорания ряда алкильных соединений бора. При этом был выявлен ряд методических трудностей, характерных для данных веществ. Однако упомянутые исследования не привели к созда-

нию четко разработанной методики определения энталпии сгорания рассматриваемых соединений. Более того, некоторые из авторов высказали сомнения в возможности успешного применения к таким веществам метода сожжения в стационарной бомбе.

Значительный вклад в развитие термохимии борорганических соединений внесли работы Гальченко¹²³, который разработал надежную методику сожжения их в стационарной бомбе и применил ее к большому числу органических веществ, содержащих 5—75 масс.% бора (табл. 3). Автором¹²⁸ установлено, что продукты неполного сгорания таких соединений содержат карбид бора, свободные углерод и бор, а в случаях азотсодержащих веществ — также нитрид бора. Кроме того, процесс горения исходного вещества сопровождается вторичными реакциями между продуктами сгорания: гидратацией образующейся окиси бора и растворением части борной кислоты в присутствующей в бомбе воде. Однако при высокой степени сгорания изучаемых соединений, которая является необходимым условием применения рассматриваемой методики и легко достигается путем варьирования давления кислорода в бомбе, массы образца, размеров тигля и других условий, расчет поправок на неполноту сгорания и вторичные процессы не вызывает особых затруднений.

Поправка на неполноту сгорания, вычисленная по результатам определения двуокиси углерода и борной кислоты в продуктах сгорания, в большинстве случаев не превышала 1% от суммарного количества энергии, выделявшейся за время опыта. Показано также, что процессы гидратации окиси бора и растворения образующейся при ней борной кислоты протекают сравнительно быстро и не искажают хода температуры в конечном периоде опыта. Данная методика применена Гальченко с сотр. как к жидким^{50, 52, 53, 56, 60, 61, 63—65, 74—80, 85, 90, 103}, так и к твердым^{91—102} соединениям бора, причем точность определения их энталпий сгорания составляла 0,05—0,10%.

Трудности сожжения борсодержащих соединений в стационарной бомбе побудили Гуда и сотр.^{8, 9} разработать метод сожжения их во вращающейся бомбе. Этим методом авторы^{8, 9} измерили энталпии сгорания триметил- и триэтиламиноборана. Образцы исследуемых веществ в смеси с фтористым винилиденом (CH_2CF_2)_n помещались в полиэфирные ампулы. Сожжение проводили в платинированной бомбе, содержащей избыток водного раствора HF. При вращении бомбы продукты сгорания взаимодействовали с раствором фтористого водорода, и получался раствор $\text{HBF}_4 \cdot 14,67\text{HF} \cdot 58,72\text{H}_2\text{O}$, энталпия образования которого была найдена предварительно в других опытах. Каких-либо твердых продуктов сгорания после опытов обнаружено не было.

Применение такого способа сожжения связано с некоторыми трудностями отнесения экспериментальных результатов к стандартному состоянию. Например, отсутствуют данные о растворимости и энталпии растворения образующейся двуокиси углерода в водном растворе HBF_4 и HF. Чтобы учесть соответствующие поправки, авторы^{8, 9}, кроме основных опытов, проводили так называемые «опыты сравнения». В «опытах сравнения» вместо исследуемого соединения сжигалось вещество (бензойная кислота или парафин) с точно установленной энталпиией сгорания. Количество этого вещества, а также концентрация и объем введенного в бомбу водного раствора HBF_4 и HF брались такими, чтобы конечные состояния реагирующих систем в опытах сравнения и в опытах по сожжению соединений бора были по возможности близкими.

Широкое распространение в термохимических исследованиях борорганических соединений получили методы реакционной калориметрии. Это обусловлено высокой реакционной способностью указанных соединений.

Стандартные энталпии образования органических соединений непереходных элементов III группы, ккал/моль*

Соединение	ΔH_f^0	ΔH_f^0 (г)	Ссылки	Соединение	ΔH_f^0	ΔH_f^0 (г)	Ссылки
$(\text{CH}_3)_3\text{B}$ (ж)	-34 ± 6	-30 ± 6	4(SB), 47(SB), 48(SB), 47(SB), 49(R)	$(\text{tperm-C}_4\text{H}_9\text{O}_2)_3\text{B}$ (ж)	-254 ± 2	-243 ± 2	43(R)
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$ (ж)	-45 ± 2	-36 ± 2	48(SB), 50(SB), 50(SB)	$(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2\text{BCl}$ (ж)	-99 ± 2	-88 ± 2	68(R)
$(\text{n-C}_3\text{H}_7)_3\text{B}$ (ж)	-66 ± 3	-56 ± 3	48(SB), 50(SB), 51(SB), 47(SB), 52(SB), 53(SB)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BCl}_2$ (ж)	-72 ± 1	-64 ± 1	57(R), 70(R)
$(\text{изо-C}_3\text{H}_7)_3\text{B}$ (ж)	-70 ± 3	-60 ± 3		$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BCl}_2$ (ж)	-32 ± 2	-22 ± 2	57(R), 70(R)
$(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3\text{B}$ (ж)	-83 ± 1	-68 ± 1	49(R), 50(SB)	$\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{BCl}_2$ (ж)	$-71,9 \pm 0,5$	$-60,7 \pm 0,5$	71(R)
$(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3\text{B}$ (ж)	-81 ± 2	-67 ± 2	54(SB)	$\text{n-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{BCl}_2$ (ж)	-81 ± 1	-70 ± 1	71(R)
$(\text{втор-C}_4\text{H}_9)_3\text{B}$ (ж)	-73 ± 6	-58 ± 6	50(SB)	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{BCl}$ (ж)	$-186,2 \pm 0,5$	$-178,0 \pm 0,5$	1(R)
$(\text{изо-C}_5\text{H}_{11})_3\text{B}$ (ж)	-108 ± 2	-91 ± 2	55(R), 56(SB)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OBCl}_2$ (ж)	-157 ± 1	-149 ± 1	72(R)
$(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_3\text{B}$ (ж)	-116 ± 1	-95 ± 1	57(R)	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{BCl}$ (ж)	-205 ± 1	-196 ± 1	72(R)
$(\text{цикло-C}_6\text{H}_{11})_3\text{B}$ (ж)	-115 ± 2	-95 ± 3	55(R)	$(\text{m-C}_6\text{H}_4\text{O})_3\text{B}$ (ж)	-180 ± 6	-166 ± 6	67(R)
$(\text{n-C}_7\text{H}_{15})_3\text{B}$ (ж)	-133 ± 2	-109 ± 2	55(R)	$(\text{n-C}_6\text{H}_4\text{O})_3\text{B}$ (ж)	-177 ± 6	-168 ± 6	67(R)
$(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_3\text{B}$ (ж)	-152 ± 2	-124 ± 2	55(R)	$(\text{H-C}_4\text{H}_9)_2\text{BBr}$ (ж)	-84 ± 1	-72 ± 1	68(R)
$(\text{втор-C}_8\text{H}_{17})_3\text{B}$ (ж)	-148 ± 2	-121 ± 2	57(R)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{BBr}_2$ (ж)	-41 ± 1	$-31 \pm 0,8$	57(R), 70(R)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B}$ (ж)	$-144,5 \pm 0,5$	$-138,4 \pm 0,5$	58(R)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{BBr}$ (ж)	-41 ± 1	-32 ± 2	57(R), 70(R)
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{BH}$ (ж)	$-222,9 \pm 0,5$	$-214,6 \pm 0,5$	59(R)	$(\text{H-C}_4\text{H}_9)_2\text{BI}$ (ж)	-67 ± 1	-54 ± 1	68(R)
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{B}$ (ж)	-132 ± 1	—	60(SB), 61(SB)	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{B}$ (ж)	-77 ± 1	-66 ± 1	73(R)
$(\text{CH}_3\text{O})\text{B}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2$ (ж)	$-250,4 \pm 0,5$	$-239,8 \pm 0,5$	59(R)	$(\text{H-C}_4\text{H}_9)_2\text{BNH}_2$ (ж)	-111 ± 2	—	74(SB)
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{B}$ (ж)	$-183,0 \pm 0,5$	—	62(R)	$(\text{H-C}_4\text{H}_9)_2\text{BNH}_2\text{BH}$ (ж)	-88 ± 1	—	75(SB), 76(SB)
$(\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{BH}$ (ж)	$-269,4 \pm 0,5$	-258 ± 1	59(R)	$(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_2\text{BNH}_2(\text{n-C}_4\text{H}_9)$ (ж)	-90 ± 1	—	75(SB)
$(\text{H-C}_3\text{H}_7)_3\text{B}$ (ж)	-155 ± 1	—	63(SB)	$(\text{H-C}_4\text{H}_9)_2\text{BNH}_2\text{BH}$ (ж)	-108 ± 1	—	76(SB)
$(\text{H-C}_4\text{H}_9)_2\text{B}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2$ (ж)	-224 ± 2	—	65(SB)	$(\text{H-C}_4\text{H}_9)_2\text{BNH}_2\text{BH}$ (ж)	-120 ± 3	—	77(SB), 78(SB)
$(\text{H-C}_4\text{H}_9)_2\text{B}(\text{H-C}_4\text{H}_9)$ (ж)	-286 ± 1	-273 ± 1	59(R), 64(SB), 43(R)	$(\text{H-C}_4\text{H}_9)_2\text{BNH}_2\text{BH}$ (ж)	-142 ± 2	—	77(SB)
$(\text{H-C}_4\text{H}_9)_3\text{B}$ (ж)	$-159,9 \pm 0,5$	-140 ± 1	66(R)	$(\text{H-C}_4\text{H}_9)_2\text{BNH}_2\text{BH}$ (ж)	-75 ± 2	—	77(SB)
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{B}$ (ж)	-183 ± 1	-163 ± 1	67(R)	$(\text{H-C}_3\text{H}_7)_2\text{B}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ (ж)	-78 ± 2	-60 ± 2	80(SB)
$(\text{m-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_3\text{B}$ (ж)	-181 ± 1	-160 ± 1	67(R)	$(\text{H-C}_3\text{H}_7)_2\text{B}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (ж)	-94 ± 2	—	79(SB), 80(SB)
$(\text{n-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_3\text{B}$ (ж)	-146 ± 1	-131 ± 2	68(R)	$(\text{H-C}_4\text{H}_9)_2\text{B}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ (ж)	-104 ± 1	-89 ± 2	80(SB)
$(\text{H-C}_4\text{H}_9)_2\text{BOH}$ (ж)	$-172,0 \pm 0,5$	—	69(R)	$(\text{H-C}_3\text{H}_7)_2\text{BN}(\text{H-C}_3\text{H}_7)_2$ (ж)	-127 ± 2	-107 ± 2	80(SB)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{OH}_2)_2$ (ж)	-213 ± 1	—	64(SB)	$(\text{H-C}_4\text{H}_9)_2\text{BN}(\text{H-C}_4\text{H}_9)_2$ (ж)	$-31,6 \pm 0,5$	-13 ± 1	81(R)
$[(\text{H-C}_4\text{H}_9)_2\text{B}]_2\text{O}$ (ж)	-84 ± 2	—	69(R)	$\text{CH}_3\text{H}_2\text{NBH}_3$ (ж)	$-32,5 \pm 0,5$	-14 ± 1	81(R)
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}]_2\text{O}$ (ж)	-276 ± 2	-264 ± 2	43(R)	$(\text{CH}_3)_2\text{HNBH}_3$ (ж)	-34 ± 1	-20 ± 1	8(RB), 81(R)
$\text{tperm-C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{B}(\text{O-H-C}_4\text{H}_9)_2$ (ж)	-265 ± 2	-254 ± 2	43(R)	$(\text{CH}_3)_3\text{NBH}_3$ (ж)	$-47,4 \pm 0,5$	$-32,9 \pm 0,5$	9(RB)
$(\text{tperm-C}_4\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{BO-H-C}_4\text{H}_9$ (ж)	-265 ± 2	-254 ± 2		$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NBH}_3$ (ж)	-17 ± 1	—	82(SB)
				$(\text{CH}_3)_4\text{NBH}_4$ (ж)	-34 ± 2	—	83(SB)
				$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBH}_4$ (ж)	-63 ± 4	—	83(SB)
				$(\text{CH}_3)_2\text{NB}_2\text{H}_5$ (ж)	-35 ± 4	-28 ± 1	1(R)

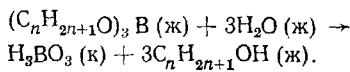
$(CH_3)_3NB_3H_8$ (ж)	84(SB)	—	$o\text{-}B_{10}C_2H_{11}CH_3$ (ж)	—60±4	—45±4
$(C_2H_5)_4NB_3H_8$ (ж)	—63±2	84(SB)	$o\text{-}B_{10}C_2H_{11}CH_3$ (ж)	98(SB), 100(SB)	98(SB), 100(SB)
$(\mu\text{-}C_4H_9)_4NB_3H_8$ (ж)	—106±3	—	$M\text{-}B_{10}C_2H_{11}CH_3$ (ж)	—74±3	—59±3
$(\mu\text{-}C_4H_9)_4B(OCH_3)_2N(C_2H_5)_2$ (ж)	—146±1	85(SB)	$n\text{-}B_{10}C_2H_{11}CH_3$ (ж)	—66±4	—54±4
$[(CH_3)_2B]_2NBCl_2$ (ж)	—107±2	—132±1	$o\text{-}B_{10}C_2H_{10}\cdot 1,2(CH_3)_2$ (ж)	—68±4	—52±4
$[(CH_3)_2B]_2N_2BCl$ (ж)	—94±1	86(R)	$M\text{-}B_{10}C_2H_{10}\cdot 1,7(CH_3)_2$ (ж)	—75±4	—61±4
$B(SCH_3)_3$ (ж)	—50±1	—88±2	$n\text{-}B_{10}C_2H_{10}\cdot 1,12(CH_3)_2$ (ж)	—88±4	—72±4
$B(SC_2H_5)_3$ (ж)	—81±1	—37±1	$o\text{-}B_{10}C_2H_{10}\cdot 1,12(CH_3)_2$ (ж)	—83±4	—65±4
$B(S\text{-}\mu\text{-}C_3H_7)_3$ (ж)	—100±1	—67±1	$\mu\text{-}B_{10}C_2H_{10}\cdot 1,12(CH_3)_2$ (ж)	—108±3	—89±3
$B(S\text{-}\mu\text{-}C_4H_9)_3$ (ж)	—117±1	—79±1	$n\text{-}B_{10}C_2H_{11}CH_2OH$ (ж)	—110±3	—90±3
$B(S\text{-}\mu\text{-}C_6H_{11})_3$ (ж)	—135±1	—94±1	$\mu\text{-}B_{10}C_2H_{11}CH_2OH$ (ж)	—131±3	—108±3
$B(SC_6H_5)_3$ (ж)	—16±1	—46±2	$n\text{-}B_{10}C_2H_{11}COOH$ (ж)	—131±3	—108±3
$CH_2(CH_2)_3B(\mu\text{-}C_4H_9)$ (ж)	—46±1	—	$o\text{-}B_{10}C_2H_{11}COOH$ (ж)	—140±3	—98(SB), 101(SB)
$CH_2(CH_2)_3B(\mu\text{-}C_6H_{11})$ (ж)	—67±1	—	$n\text{-}B_{10}C_2H_{11}COOH$ (ж)	—140±3	—98(SB), 101(SB)
$CH_2(CH_2)_3B(\mu\text{-}C_6H_{11})$ (ж)	—93±1	—	$\mu\text{-}B_{10}C_2H_{11}COOH$ (ж)	—145±3	—108±3
$O(CH_2)_2B(\mu\text{-}C_6H_5)$ (ж)	—108±1	—97±1	$n\text{-}B_{10}C_2H_{11}COOH$ (ж)	—145±4	—128±4
$\mu\kappa\mu\omega\text{-}(C_6H_5BO)_3$ (ж)	—304±2	—	$o\text{-}B_{10}C_2H_{11}C_6H_{13}$ (ж)	—108±4	—88±4
$O(CH_2)_2OBCl$ (ж)	—480±1	—	$\text{цикло-}[HBN(CH_3)_3]$ (ж)	—227±1	—217±1
$O(CH_2)_3OBCl$ (ж)	—483±3	—	$\text{цикло-}[CBN(CH_3)_3]$ (ж)	—262±1	—104(R)
$OCH(CH_3)CH_2OBCl$ (ж)	—491±1	—	$\text{цикло-}[BrBN(CH_3)_3]$ (ж)	—245±1	—105(R)
$O(CH(CH_3))_2OBCl$ (ж)	—200±1	—	$(CH_3)_3Al$ (ж)	—36±1	—21±1
$N(C_2H_5)(CH_2)_3B(\mu\text{-}C_4H_9)$ (ж)	—71±2	—57±2	$(C_2H_5)_2AlH$ (ж)	—74±4	—107(SB)
$N(\mu\text{-}C_4H_7)(CH_2)_3B(\mu\text{-}C_3H_7)$ (ж)	—73±2	—	$(C_2H_5)_3Al$ (ж)	—52±2	—35±2
$S(CH_2)_2SBC_6H_5$ (ж)	—32±1	—	$(\mu\text{-}C_3H_7)_3Al$ (ж)	—69±3	—48±3
$S(CH_2)_3SBC_6H_5$ (ж)	—37±1	—	$(\mu\text{-}C_3H_7)_3Al$ (ж)	—96±4	—108(SB)
$S(CH_2)_3SBCl$ (ж)	—66±1	—	$(\mu\text{-}C_3H_7)_3Al$ (ж)	—111(R)	—111(R)
$S(CH_2)_3SBCl$ (ж)	—73±1	—	$(C_2H_5)_2Al(O\text{-}C_2H_5)_2$ (ж)	—125±1	—122(SB)
$SCH_2CH(CH_3)SBCl$ (ж)	—72±1	—	$(C_2H_5)_2Al(O\text{-}H\text{-}C_2H_7)_2$ (ж)	—145±3	—141±4
$\mu\text{-}B_{10}C_2H_{12}$ (ж)	—42±4	—27±4	$(C_2H_5)_2Al(O\text{-}m\text{-}pen\text{-}C_4H_9)$ (ж)	—185±4	—112(SB)
$n\text{-}B_{10}C_2H_{13}$ (ж)	—59±3	—45±3	$[(u30\text{-}C_3H_7O)_3Al]_3$ (ж)	—692,5±0,5	—113(R)
$n\text{-}B_{10}C_2H_{14}$ (ж)	—61±4	—61±4	$[(usO\text{-}C_6H_7O)_3Al]_3$ (ж)	—1230,8±0,5	—113(R)
			$(CH_3COO)_3Al$ (ж)	—452±1	—106(R)
			$(C_6H_7O_3)_3Al$ (ж)	—428±1	—399±1
					114(R)
					117(SB)
					94—98(SB), 93(SB)
					96(SB), 99(SB),

ТАБЛИЦА 3 (окончание)

Соединение	ΔH_f^0	ΔH_f^0 (r)	Ссылки	Соединение	ΔH_f^0	ΔH_f^0 (r)	Ссылки
$(C_2H_5O_2)_2Al$ (ж)	-317 ± 1	-287 ± 5	116(R)	$(C_2H_5)_2AlI$ (ж)	-65 ± 2	-65 ± 2	120(R)
$(C_7H_4CH_3O_2)_3Al$ (ж)	-330 ± 2	-300 ± 6	116(R)	$(C_2H_5)_2AlI_2$ (ж)	-69 ± 4	-69 ± 4	120(R)
$(C_9H_11O_2)_3Al$ (ж)	-572 ± 3	-543 ± 3	118(R)	$(CH_3)_3Ga$ (ж)	-19 ± 1	-11 ± 1	121(SB), 122(R)
$(C_6H_4F_3O_2)_3Al$ (ж)	-893 ± 3	-867 ± 3	118(R)	$(C_2H_5)_3Ga$ (ж)	-24 ± 2	-14 ± 1	123(SB), 124(SB)
$(C_2H_5)_2AlCl$ (ж)	-97 ± 1	-97 ± 1	119(R), 120(R)	$(H_2C_2H_5)_3Ga$ (ж)	-68 ± 1	-54 ± 1	124(SB)
$(u_{30}C_4H_9)_3Ga$ (ж)	-118 ± 1	-118 ± 1	119(R)	$(u_{30}C_4H_9)_3Ga$ (ж)	-70 ± 1	-57 ± 1	124(SB)
$(C_2H_5)_2AlCl$ (ж)	-133 ± 4	-133 ± 4	120(R)	$(C_5H_7O_2)_3Ga$ (ж)	-354 ± 2	-325 ± 3	125(R), 117(SB)
$(C_2H_5)_2AlCl_3$ (ж)	-230 ± 4	-230 ± 4	120(R)	$CH_3^3Gal_2$ (ж)	-51 ± 1	-51 ± 1	122(R)
$(C_2H_5)_2AlBr$ (ж)	-83 ± 2	-83 ± 2	120(R)	$(CH_3)_3In$ (ж)	$+34 \pm 2$	$+48 \pm 2$	126(R)
$(C_2H_5)_2AlBr_2$ (ж)	-104 ± 4	-104 ± 4	120(R)	$(C_5H_7O_2)_3In$ (ж)	-336 ± 1	-307 ± 2	117(SB)
$(C_2H_5)_3AlBr_3$ (ж)	-188 ± 4	-188 ± 4	120(R)	C_6H_5I (ж)	$+26 \pm 1$	$+26 \pm 1$	127(R)

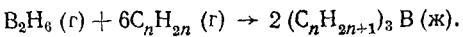
* Пояснения к таблице см. во введении.

нений и наличием для многих из них реакций, удобных для термохимических измерений. Наиболее часто измерялись энталпии гидролиза рассматриваемых соединений. Во многих случаях такие реакции быстро завершаются при комнатных температурах, причем образуются продукты, свойства которых подробно изучены, и их легко идентифицировать. Так, Скиннер и сотр.⁵⁹ для нахождения энталпий образования алкилоксисоединений бора измеряли энталпии реакций



Реакции осуществляли путем разбивания стеклянной ампулы, содержащей определенное количество исследуемого соединения и погруженной в воду, которая в то же время служила и калориметрической жидкостью. Процесс быстро и однозначно завершался при комнатной температуре. По результатам измерений энталпии гидролиза Скиннер^{59, 68, 72, 73, 86}, а также Финч, Гарднер и сотр.^{57, 70, 87-89} вычислили энталпии образования большого числа бороганических соединений различных классов: алкилокси- и алкилтиосоединений; веществ, содержащих галогены и др.

Энталпии образования ряда триалкильных соединений бора вычислены Скиннером^{49, 55} по измеренным калориметрическим методом энталпиям боргидрирования олефинов:



Этот процесс осуществляли путем пропускания диборана через насыщенный раствор олефина в диглиме. Вследствие возможного протекания побочных процессов реакции боргидрирования менее удобны для определения энталпий образования соединений бора, чем реакции гидролиза. Например, при $n=6, 7, 8$ наряду с основным продуктом боргидрирования олефина образуется $\sim 6\%$ его изомеров, в которых атом бора присоединен не

к первому углеродному атому, а ко второму, что требует вычисления соответствующих поправок при обработке экспериментальных результатов.

Термохимия алюминийорганических соединений менее изучена, чем борсодержащих веществ. К тому же результаты, полученные разными исследователями для одного и того же соединения, сильно различаются. Так, для энталпии образования жидкого $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ в литературе приведены значения $-28,7 \pm 2,3$; $-21,4 \pm 3$ ккал/моль, найденные методом сожжения в стационарной калориметрической бомбе^{4, 107}, и значение $-36,1 \pm 1,3$ ккал/моль, полученное¹⁰⁶ методом реакционной калориметрии. Учитывая трудность достижения полноты сгорания алюминийорганических соединений, мы отдали предпочтение значению¹⁰⁶, вычисленному по результатам измерения энталпии реакции триметилалюминия с уксусной кислотой.

Еще более разноречивые данные имеются для триэтилалюминия, для энталпии образования которого методом сожжения в работах^{107-109, 129} получено соответственно $-32,4 \pm 3$; $-51,9 \pm 2,2$; $-41,4 \pm 1,1$ и $-56,6 \pm 0,8$ ккал/моль, а методом реакционной калориметрии⁴⁴ найдено $-36,5 \pm 5$ ккал/моль. Последнее значение, вычисленное по экспериментально измеренной энталпии гидролиза $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$, не может быть признано надежным из-за отсутствия в работе⁴⁴ детального анализа газообразных продуктов указанной реакции и неточности величины ΔH_f^o образующегося при гидролизе аморфного продукта $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Наиболее точное значение -52 ± 2 ккал/моль для $\Delta H_f^o[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}(\text{ж})]$ получено методом сожжения в работе¹⁰⁸, в которой продукты сгорания подвергали количественному анализу и при обработке экспериментальных результатов учитывали соответствующие поправки на неполноту сгорания исходного соединения.

В работах^{129, 130} сообщается о результатах измерения энталпий сгорания 30 алюминийсодержащих веществ, в том числе алкилгидридов и алкилхлоридов алюминия. Однако указанные работы выполнены на низком калориметрическом уровне. Например, сожжение хлорсодержащих веществ проведено без использования восстановителей (гидразина или окиси мышьяка), обеспечивающих однозначное состояние хлора в продуктах сгорания; внутренняя поверхность бомбы не предохранялась от действия хлорсодержащих продуктов, образующихся в процессе окисления исходного соединения, и т. д. Кроме того, для сожжения использованы недостаточно очищенные образцы исследуемых соединений. Так, содержание основного вещества в образцах триалкилов и диалкилгидридов, изученных в работе¹²⁹, было от 94 до 99,5%, а в образцах алкилхлоридов алюминия, изученных в¹³⁰, оно составляло от 93 до 97%.

Вследствие указанных недостатков, автор¹²⁹ для $\Delta H_f^o[(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{-Al}(\text{ж})]$ получил значение $-92,8 \pm 2,0$ ккал/моль, тогда как более тщательные измерения¹¹¹ приводят к величине $-69,9 \pm 7,2$ ккал/моль; для $\Delta H_f^o[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlH}(\text{ж})]$ в¹²⁹ получено $-48,7 \pm 1,7$ ккал/моль, что не согласуется с более надежной величиной $-73,5 \pm 4,5$ ккал/моль, найденной в работе¹⁰⁸; для $\Delta H_f^o[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}(\text{ж})]$ в¹³⁰ приведено $-56,9 \pm 1,0$ ккал/моль, в то время как в других работах^{119, 120} найдено соответственно $-99,2 \pm 1,3$ и $-96,0 \pm 1,5$ ккал/моль и т. д. По изложенным причинам результаты^{129, 130} в табл. 3 не учтены.

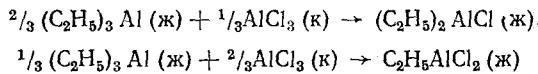
Удобным способом нахождения энталпий образования алкилгалогенидов алюминия Смит¹²⁰ считает калориметрическое изучение реакций типа



где R — алкильный радикал, X — Cl, Br или I. Для уменьшения скорости

эти процессы в работе ¹²⁰ проведены в гексадекане, в котором данные реакции при комнатных температурах завершались в течение нескольких минут. Значения ΔH_f^0 галогенсодержащих соединений алюминия, вычисленные по экспериментально найденным энталпиям указанных реакций, приведены в табл. 3.

В той же работе ¹²⁰ обсуждена согласованность литературных и собственных экспериментальных значений ΔH_f^0 для различных классов алюминийорганических соединений. При этом рассмотрено: 1) изменение ΔH_f^0 внутри каждого класса алюминийорганических соединений в зависимости от их алкильного радикала; 2) различие энталпий образования соединений алюминия разных классов; 3) соответствие величин энталпий реакций, найденных экспериментально (непосредственно), и вычисленных по энталпиям образования реагентов. Такой анализ, в частности, показал, что рассмотренные выше результаты ^{129, 130} неверны. Так, путем непосредственного измерения ¹²⁰ энталпий реакций



найдено, что они составляют соответственно $-5,3 \pm 0,1$ и $-1,2 \pm 0,3$ ккал/моль, тогда как расчеты энталпий указанных реакций по значениям ΔH_f^0 их реагентов, полученных автором ^{129, 130}, приводят к нереальным для данных реакций значениям $+37 \pm 1$ и $+56 \pm 1$ ккал/моль.

Имеется несколько работ ^{117, 121-127}, посвященных изучению термохимических свойств органических соединений галлия, индия и таллия (табл. 3). Хорошее соответствие значений ΔH_f^0 для жидкого триметилгаллия, вычисленных по энталпии его сгорания ¹²¹ ($\Delta H_f^0 = -19,1 \pm 1,7$ ккал/моль) и энталпии иодирования ¹²² ($\Delta H_f^0 = -18,6 \pm 2,2$ ккал/моль), позволяет предположить, что можно успешно применять метод сожжения и к другим соединениям галлия.

V. СОЕДИНЕНИЯ НЕПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ

Рекомендуемые значения энталпий образования указанных веществ приведены в табл. 4.

В связи с применением кремнийорганических соединений в технике исследованию их термохимии посвящено сравнительно большое число работ. В большинстве случаев энталпии образования указанных соединений рассчитаны по их энталпиям сгорания, измеренным в стационарной калориметрической бомбе. Применение этого метода в таких случаях крайне затруднительно вследствие образования при сгорании изучаемых соединений пленки двуокиси кремния. Пленка покрывает исследуемое вещество и, следовательно, затрудняет контакт его с кислородом, что не позволяет достигнуть полного сгорания. Продукты сгорания в данном случае могут содержать, наряду с CO_2 , H_2O и SiO_2 , элементарные углерод и кремний, карборунд, окись углерода, а также разнообразные продукты пиролиза исходного соединения. Точный анализ образовавшихся продуктов сгорания часто оказывается невозможным, вследствие чего невозможно надежно найти тепловые поправки, связанные с неполным окислением исходных соединений.

Указанные обстоятельства послужили для ряда авторов основанием считать все значения ΔH_f^0 кремнийсодержащих веществ, полученные методом сожжения в стационарной бомбе, заведомо ошибочными и не заслуживающими какого-либо обсуждения. В частности, величины ΔH_f^0 кремниевых соединений, найденные указанным способом, полностью ис-

ключены из монографии¹, справочника¹⁰, обзора⁴⁴ и др. Однако в большинстве исследований, проведенных со стационарной бомбой, их авторы, наряду с созданием возможно лучших условий для полного сгорания исходных веществ, детально изучали образовавшиеся продукты неполного сгорания. Это давало возможность учитывать соответствующие тепловые поправки. Результаты указанных работ могут быть пригодными для тех или иных приближенных расчетов, в случаях, когда нет более точных данных. Поэтому в данном обзоре не приведены только явно ошибочные результаты. Другие же значения ΔH_f^0 кремнийсодержащих веществ включены в табл. 4 и обсуждены независимо от метода их получения.

Впервые энталпии сгорания ряда кремнийорганических соединений в стационарной бомбе определены в работе¹⁵². Отсутствие подробного описания использованной методики не позволяет оценить надежность полученных результатов.

Танненбаум и сотр.¹³¹ измерили энталпии сгорания одиннадцати органических соединений кремния. Вещества, содержащиеся в стеклянных или желатиновых ампулах, поджигали в никелевом тигле, имевшем ряд отверстий. Полноту сгорания контролировали визуальным осмотром содержимого бомбы после опытов. При этом продукты неполного сгорания в виде темных пятен на внутренней поверхности бомбы были обнаружены даже в лучших опытах. В работе¹³¹ отмечаются трудности создания в бомбе условий, обеспечивающих полное сгорание исследуемых соединений. Например, для винилсилана было сделано двадцать пять сжиганий, и только в двух опытах достигнута необходимая полнота сгорания. Для остальных веществ при расчете ΔH_f^0 учитывались результаты только трех лучших опытов. Погрешность полученных значений ΔH_f^0 , как считают авторы¹³¹, находится в пределах от $-1,3$ до $+0,5\%$.

Томисон¹⁶¹ при измерении энталпии сгорания полиметилсиликсанов применил оригинальный способ достижения полного сгорания их. Вещество помещалось в бомбу на стеклянный тигель в двух стеклянных ампулах, имеющих разную прочность. Одна из ампул во время заполнения бомбы кислородом разрушалась, в результате чего вторая, более прочная, оказывалась погруженной в жидкость, вылившуюся из первой ампулы. В нужный момент эта жидкость поджигалась, причем вследствие нагревания вторая ампула взрывалась, и, по утверждению автора¹⁶¹, происходило полное сгорание всей массы взятого вещества, о чем он судил по визуальному осмотру содержимого бомбы после опытов. Использование этого способа сожжения связано с трудностями изготовления ампул, способных выдерживать давление кислорода в бомбе и в то же время взрываться при их нагревании.

Серию статей по измерению в стационарной бомбе энталпии сгорания кремнийорганических соединений разного строения опубликовали Танака с сотр.^{147-149, 153, 154, 178, 179}. Жидкие вещества поджигались в стеклянных или желатиновых ампулах, а твердые — в бумажных мешочках. О полноте сгорания судили по визуальному осмотру образовавшихся твердых продуктов сгорания. В своих первых работах Танака¹⁴⁷⁻¹⁴⁹ не сообщает о трудностях достижения полного сгорания исследуемых соединений. Однако в более поздних работах^{178, 179} он отмечает присутствие в твердых продуктах сгорания, наряду с аморфной SiO_2 , аморфного углерода, карбида кремния и полимерного кремнийсодержащего вещества. Соответствующие поправки вычислялись при обработке экспериментальных результатов.

Авторы³³ измерили энталпии сгорания тетраметил- и тетраэтилсилиана. Вещества поджигались в стеклянных ампулах, завернутых в поли-

ТАБЛИЦА 4
Стандартные энталпии образования органических
соединений непереходных элементов IV группы, ккал/моль *

Соединение	ΔH_f^0	ΔH_f^0 (г)	Ссылки
$\text{C}_2\text{H}_3\text{SiH}_3$ (ж)	-4 ± 3	$+1 \pm 3$	131(SB)
$(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$ (ж)	-52 ± 3	-47 ± 3	131(SB)
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2$ (ж)	-56 ± 8	—	131(SB)
$(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ (ж)	-72 ± 4	-66 ± 4	131(SB)
$(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{H}_3$ (ж)	$+4 \pm 1$	—	133(RB)
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ (ж)	-61 ± 1	-55 ± 1	131(SB), 33(SB)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiH}_3$ (ж)	-32 ± 3	-27 ± 3	131(SB)
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$ (ж)	-49 ± 5	-42 ± 5	131(SB)
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$ (ж)	-49 ± 5	-40 ± 2	131(SB), 134(SB)
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}$ (ж)	-66 ± 4	-56 ± 4	131(SB), 33(SB), 135(SB), 136 (SB), 137(RB)
$(\text{n-C}_4\text{H}_9)\text{SiH}_3$ (ж)	-38 ± 5	-31 ± 5	131(SB)
$(\text{uzo-C}_4\text{H}_9)\text{SiH}_3$ (ж)	-36 ± 5	-29 ± 5	131(SB)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Si}$ (ж)	$+44 \pm 1$	$+80 \pm 1$	133(RB), 138(SB), 139(SB), 140(RB), 141(RB), 132(RB)
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH})_4\text{Si}$ (ж)	$+174 \pm 6$	—	142(SB)
$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2$ (ж)	-96 ± 2	-87 ± 2	137(RB)
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}]_2$ (ж)	-97 ± 3	-82 ± 3	135(SB), 136(SB)
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}]_2\text{Hg}$ (ж)	-40 ± 1	-26 ± 2	143(SB)
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{OH})$ (ж)	-130 ± 1	-119 ± 1	144(R)
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$ (ж)	-126 ± 1	-117 ± 1	145(R), 146(R)
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (ж)	-206 ± 1	-196 ± 1	147—149(SB)
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO-n-C}_3\text{H}_7$ (ж)	-133 ± 1	-124 ± 1	146(R)
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO-uzo-C}_3\text{H}_7$ (ж)	-135 ± 1	-127 ± 1	146(R)
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO-m-pem-C}_4\text{H}_9$ (ж)	-144 ± 1	-135 ± 1	146(R)
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOOC}(\text{CH}_3)_3$ (ж)	-126 ± 3	-115 ± 3	150(SB)
$(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)$ (ж)	—	-67 ± 3	151(SB)
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiH}$ (ж)	-198 ± 3	-189 ± 3	152(SB)
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_3$ (ж)	-233 ± 2	-225 ± 2	153(SB)
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}$ (ж)	-303 ± 3	-293 ± 3	152(SB), 154(SB)
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OH})_2$ (ж)	-218 ± 1	—	147—149(SB)
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (ж)	-154 ± 4	—	133(RB), 155(RB), 156(RB)
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{Si}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2$ (ж)	-224 ± 2	—	147—149(SB)
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{SiH}$ (ж)	-228 ± 2	-218 ± 2	152(SB), 157(SB)
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiC}_2\text{H}_3$ (ж)	-247 ± 1	-235 ± 1	158(SB)
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ (ж)	-330 ± 5	-318 ± 5	152(SB), 159(R), 157(SB)
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_3)$ (ж)	-470 ± 3	—	160(SB)
$(\text{uzo-C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Si}$ (ж)	-355 ± 5	-343 ± 5	152(SB)
$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}$ (ж)	-195 ± 1	-186 ± 1	161(SB), 7(RB), 137(RB), 162(RB)
$[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}]_2$ (ж)	-458 ± 1	-445 ± 1	154(SB)
$[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}]_2\text{O}$ (ж)	-552 ± 1	-539 ± 1	154(SB)
$[(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}_3\text{Si}]_2\text{O}$ (ж)	-424 ± 3	-415 ± 3	153(SB)
$[(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}]_2\text{O}$ (ж)	-435 ± 4	-425 ± 4	153(SB)
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ (ж)	-355 ± 7	-345 ± 7	161(SB)
$[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiO}]_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ (ж)	-816 ± 1	-803 ± 1	154(SB)
$[(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}_3\text{SiO}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)$ (ж)	-608 ± 5	-598 ± 5	153(SB)
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2]_2\text{O}$ (ж)	-534 ± 8	-522 ± 8	161(SB)
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (ж)	-674 ± 10	-661 ± 10	161(SB)
CH_3SiCl_3 (ж)	-146 ± 1	-138 ± 1	163—165(RB)
$(\text{CH}_3)_2\text{HSiCl}_2$ (ж)	-104 ± 1	-98 ± 1	166(RB)
$(\text{CH}_3)_2\text{HSiCl}$ (ж)	-97 ± 1	-73 ± 1	166(RB)
$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ (ж)	-116 ± 1	-108 ± 1	163(RB), 167(R), 166(RB)
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (ж)	$-91,9 \pm 0,5$	$-84,5 \pm 0,5$	163—165(RB), 168(R), 144(R), 146(R)
$(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ (ж)	-77 ± 1	-69 ± 1	144(R)

ТАБЛИЦА 4 (продолжение)

Соединение	ΔH_f^0	ΔH_f^0 (г)	Ссылки
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$ (ж)	-132 ± 6	-126 ± 6	169(SB)
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ (ж)	-66 ± 1	-49 ± 1	167(R), 156(RB)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$ (к)	$+12 \pm 4$	—	156(RB)
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiCl}$ (ж)	-297 ± 1	—	159(R)
$(\text{CH}_3)_3\text{SiNHCH}_3$ (ж)	-63 ± 1	-54 ± 1	144(R)
$(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CH}_3)_2$ (ж)	-67 ± 1	-59 ± 1	144(R)
$(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (ж)	-89 ± 1	-80 ± 2	170(R)
$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ (ж)	-124 ± 1	-114 ± 1	168(R), 144(R)
$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NCH}_3$ (ж)	-116 ± 1	-107 ± 1	144(R)
$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3$ (к)	-173 ± 2	-160 ± 3	144(R)
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\overset{\text{NCH}_2\text{CH}_2}{\text{N}}\text{CH}_2$ (ж)	-26 ± 1	—	174(SB)
$(\text{CH}_3)_3\text{SiN}=\text{N}\equiv\text{N}$ (ж)	$+9 \pm 1$	$+17 \pm 2$	175(R)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (ж)	-88 ± 1	-78 ± 1	171(SB)
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_3\text{SiH}$ (ж)	-431 ± 1	-417 ± 1	171(SB)
$(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ (ж)	-154 ± 2	—	160(SB)
$(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ (ж)	-212 ± 4	—	172(SB)
$(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$ (ж)	-231 ± 2	—	160(SB)
$(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{NH}(\text{CH}_3)$ (ж)	-198 ± 4	—	173(SB)
$(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_2)_5\text{CHNH}_2\text{NHCH}_3$ (ж)	-177 ± 2	—	173(SB)
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ (ж)	-282 ± 2	-271 ± 2	176(SB)
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$ (ж)	-263 ± 4	-257 ± 1	160(SB)
$(\text{CH}_3)_3\text{SiS}(\text{C}_4\text{H}_9)$ (ж)	-91 ± 1	-81 ± 1	144(R)
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\overset{\text{CH}_2}{\text{N}}\text{CH}_2$ (ж)	-28 ± 1	-20 ± 1	133(RB), 162(RB), 177(RB)
цикло- $[(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2]_2$ (ж)	-64 ± 2	-54 ± 2	162(RB), 177(RB)
цикло- $[(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2]_3$ (ж)	-122 ± 7	-111 ± 7	162(RB), 177(RB)
$(\text{CH}_3)_3\overset{\text{SiO}(\text{C}_6\text{H}_4)}{\text{Si}}(\text{C}_6\text{H}_4)$ (ж)	—	-25 ± 3	151(SB)
цикло- $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3$ (к)	-415 ± 1	-402 ± 1	147—149(SB)
цикло- $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$ (к)	-543 ± 2	-532 ± 2	178(SB)
цикло- $[(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}]_5$ (к)	-591 ± 3	—	179(SB)
цикло- $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_5$ (к)	-687 ± 2	-676 ± 2	178(SB)
цикло- $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}]_3$ (к)	-244 ± 5	—	147—149(SB)
цикло- $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}]_4$ (к)	-318 ± 2	—	141(RB)
цикло- $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}]_5$ (к)	-321 ± 2	—	180(RB), 181(RB), 133(RB)
цикло- $[\text{транс-}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}]_3$ (к)	-327 ± 1	—	180(RB), 181(RB), 133(RB)
цикло- $[(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}]_4$ (к)	-436 ± 2	—	180(RB), 182(RB), 133(RB)
цикло- $[(\text{CH}_3)(\text{u30-}\text{C}_3\text{H}_7\text{O})\text{SiO}]_3$ (к)	-619 ± 2	-609 ± 2	178(SB)
цикло- $[(\text{CH}_3)(\text{u30-}\text{C}_3\text{H}_7\text{O})\text{SiO}]_4$ (к)	-843 ± 2	-832 ± 2	178(SB)
$(\text{CH}_3)_4\text{Ge}$ (ж)	-28 ± 2	-21 ± 2	183(SB)
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeH}$ (ж)	-40 ± 2	-30 ± 3	134(SB), 184(SB)
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Ge}$ (ж)	-51 ± 2	-40 ± 2	185(SB), 186(RB), 183(SB)
$(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{Ge}$ (ж)	-73 ± 1	-58 ± 1	185(SB)
$(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3\text{Ge}$ (ж)	-92 ± 1	-80 ± 1	187(SB)
$(\text{u30-}\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Ge}$ (ж)	-411 ± 1	-400 ± 1	187(SB)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ge}(\text{C}=\text{CH})_2$ (к)	$+157 \pm 2$	$+189 \pm 2$	188(SB)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Ge}$ (к)	$+67 \pm 3$	$+105 \pm 4$	138(SB), 189(SB), 190(RB), 191(RB)
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{Ge}$ (к)	$+52 \pm 2$	$+96 \pm 3$	192(RB), 193(RB)
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH})_4\text{Ge}$ (к)	$+199 \pm 3$	—	194(SB)
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ge}]_2$ (ж)	-98 ± 2	-83 ± 2	184(SB)
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ge}]_2\text{Hg}$ (ж)	-32 ± 1	-17 ± 2	143(SB)
$[(\text{u30-}\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Ge}]_2\text{Hg}$ (ж)	-74 ± 1	-61 ± 2	143(SB)
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge}]_2$ (к)	$+107 \pm 2$	$+157 \pm 3$	191(RB), 192(RB)
$(\text{CH}_3\text{O})_4\text{Ge}$ (ж)	-206 ± 1	-196 ± 1	196(SB)

ТАБЛИЦА 4 (продолжение)

Соединение	ΔH_f^0	$\Delta H_f^0(\text{г})$	Ссылки
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$ (ж)	-95 ± 2	-87 ± 3	145(R)
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Ge}$ (ж)	-245 ± 1	-235 ± 1	196(SB)
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_4\text{Ge}$ (ж)	-113 ± 1	-104 ± 1	196(SB)
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ge}]_2\text{O}$ (ж)	-151 ± 2	-137 ± 2	136(SB), 150(SB)
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeOOC}(\text{CH}_3)_3$ (к)	-120 ± 1	-110 ± 1	150(SB)
$(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$ (ж)	-72 ± 2	-64 ± 3	145(R)
$(\text{CH}_3)_3\text{GeBr}$ (ж)	-61 ± 2	-52 ± 3	145(R)
$(\text{CH}_3)_3\text{GeN}(\text{CH}_3)_2$ (ж)	-37 ± 2	-29 ± 3	145(R)
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (ж)	-86 ± 1	-75 ± 2	171(SB)
$(\text{CH}_3)_3\text{GeN}=\text{N}\equiv\text{N}$ (ж)	28 ± 1	$+37 \pm 2$	175(R)
$(\text{CH}_3)_3\text{GeS}(\text{H}-\text{C}_4\text{H}_9)$ (ж)	-65 ± 2	-55 ± 3	145(R)
$\text{C}(\text{C}_5\text{H}_5)=[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)]_2=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ge}(\text{C}=\text{CH}_2)$ (к)	$+207 \pm 2$	—	195(SB)
цикло- $[(\text{CH}_3)_2\text{GeO}]_4$ (к)	-379 ± 2	—	197(SB)
цикло- $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{GeO}]_4$ (к)	-380 ± 5	—	198(SB)
$(\text{CH}_3)_2\text{SnH}_2$ (ж)	$+14 \pm 1$	$+21 \pm 1$	199(SB)
$(\text{CH}_3)_2\text{SnH}$ (ж)	-2 ± 1	$+6 \pm 1$	199(SB)
$(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ (ж)	$-12,6 \pm 0,5$	$-4,5 \pm 0,5$	200(SB), 201(SB), 202(SB), 203(SB), 33(SB), 136(SB)
$(\text{CH}_3)\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (ж)	-54 ± 1	—	201(SB)
$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (ж)	-29 ± 5	-19 ± 5	201(SB)
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)$ (ж)	-16 ± 1	-7 ± 1	204(SB), 203(SB)
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{CH}=\text{CH}_2)$ (ж)	$+13 \pm 1$	$+22 \pm 1$	33(SB), 203(R)
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{изо-}\text{C}_7)$ (ж)	-21 ± 1	-11 ± 1	205(SB)
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{прем-}\text{C}_4\text{H}_9)$ (ж)	-29 ± 1	-16 ± 2	205(SB)
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)$ (ж)	$+14 \pm 1$	$+27 \pm 1$	203(R), 204(R)
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ (ж)	$+8 \pm 2$	$+21 \pm 2$	203(R), 204(R)
$[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2$ (ж)	-19 ± 1	-7 ± 2	206(R), 203(SB)
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnH}_2$ (ж)	$+3 \pm 1$	$+10 \pm 1$	199(SB)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnH}$ (ж)	-11 ± 2	0 ± 2	199(SB), 134(SB), 38(SB), 201(SB), 202(SB)
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$ (ж)	$-23,0 \pm 0,5$	$-11,0 \pm 0,5$	207(SB), 33(SB), 203(SB)
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{CH}=\text{CH}_2)$ (ж)	$+9 \pm 1$	$+21 \pm 2$	33(SB)
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{H-}\text{C}_4\text{H}_9)_2$ (ж)	-54 ± 2	—	201(SB)
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}]_2$ (ж)	-52 ± 2	-37 ± 3	207(SB), 136(SB)
$(\text{CH}_2=\text{CH})_4\text{Sn}$ (ж)	$+72 \pm 1$	$+84 \pm 2$	33(SB)
$(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_4\text{Sn}$ (ж)	-41 ± 2	—	33(SB)
$(\text{H-C}_3\text{H}_7)_3\text{SnH}$ (ж)	-32 ± 1	—	208(R)
$(\text{H-C}_3\text{H}_7)_4\text{Sn}$ (ж)	-50 ± 1	-34 ± 1	33(SB), 203(SB)
$(\text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{Sn}$ (ж)	-45 ± 1	-29 ± 2	33(SB), 205(SB)
$(\text{H-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnH}$ (ж)	-49 ± 1	—	208(R)
$(\text{H-C}_4\text{H}_9)_4\text{Sn}$ (ж)	$-72,5 \pm 0,5$	$-52,7 \pm 0,7$	201(SB), 203(SB), 33(SB)

этиленовую пленку. Однако полного сгорания при этом добиться не удалось.

Несколько кремнийорганических соединений были изучены Шауловым и сотр.^{157, 160, 172, 173, 176}. Вещества помещали в бомбу в полиэтиленовых ампулах. Продукты сгорания анализировали на углекислый газ, неокислившиеся углерод и кремний, и в случае азотсодержащих соединений, на нитрид кремния. Установлено, что поправки на присутствие кремния и нитрида кремния незначительны и ими можно было пренебречь.

Сожжение ряда кремнийорганических соединений в стационарной бомбе проведено также в работах авторов данного обзора^{134-136, 150, 171, 174}. Жидкие вещества поджигали в полиэтиленовых ампулах, а твердые — в виде нескольких таблеток по 0,1 г в тонком платиновом тигле. Результаты анализа твердых продуктов сгорания показали присутствие в них

ТАБЛИЦА 4 (окончание)

Соединение	ΔH_f^0	ΔH_f^0 (г)	Ссылки
$(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Sn}$ (ж)	-79 ± 4	—	33(SB)
$(\text{цикло-}\text{C}_6\text{H}_{11})_4\text{Sn}$ (ж)	-87 ± 7	—	33(SB)
$(\text{C}_6\text{H}_{13})_4\text{Sn}$ (ж)	-112 ± 3	—	201(SB)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Sn}$ (ж)	$+98 \pm 1$	$+137 \pm 1$	138(SB), 33(SB), 209(SB), 139(SB), 210(SB)
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}]_2$ (ж)	$+158 \pm 2$	$+203 \pm 2$	33(SB), 139(SB), 211(SB)
$(\text{CH}_3)_3\text{SnOH}$ (ж)	-91 ± 1	-76 ± 2	145(R)
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (ж)	-73 ± 1	-63 ± 2	145(R)
$(\text{CH}_3)_3\text{SnOCOC}_6\text{H}_5$ (ж)	-118 ± 2	—	136(SB)
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnOOC}(\text{CH}_3)_3$ (ж)	-101 ± 4	-89 ± 4	150(SB)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnOCOC}_6\text{H}_5$ (ж)	-138 ± 2	—	207(SB), 136(SB)
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnOOC}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ (ж)	-68 ± 2	-55 ± 2	150(SB)
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}]_2\text{O}$ (ж)	-102 ± 3	-90 ± 3	150(SB)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnOH}$ (ж)	$+12 \pm 2$	$+43 \pm 2$	212(SB)
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}]_2\text{O}$ (ж)	$+99 \pm 2$	$+146 \pm 3$	212(SB)
$(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}_3$ (ж)	-109 ± 2	—	213(R)
$(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ (ж)	-81 ± 2	—	213(R)
$(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ (ж)	-52 ± 2	—	213(R)
$(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ (ж)	-59 ± 1	-47 ± 2	145(R)
$(\text{CH}_3)_3\text{SnBr}$ (ж)	-44 ± 1	-33 ± 1	206(R), 203(SB)
$(\text{CH}_3)_3\text{SnBr}$ (ж)	-48 ± 1	-34 ± 1	145(R)
$(\text{CH}_3)_3\text{SnI}$ (ж)	-31 ± 1	-20 ± 1	206(R), 203(SB)
$(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnBr}$ (ж)	-85 ± 1	-65 ± 3	203(R), 204(R)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnBr}_2$ (ж)	-5 ± 1	—	203(R), 204(R)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnBr}$ (ж)	$+45 \pm 1$	—	203(R), 204(R)
$(\text{CH}_3)_3\text{SnN}(\text{CH}_3)_2$ (ж)	-14 ± 1	-5 ± 2	145(R)
$[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (ж)	-32 ± 1	-20 ± 2	145(R)
$[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_3\text{N}$ (ж)	-30 ± 2	-15 ± 3	145(R)
$(\text{CH}_3)_3\text{SnN}=\text{N}=\text{N}$ (ж)	$+45 \pm 1$	$+60 \pm 2$	175(R)
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (ж)	-50 ± 1	-38 ± 2	171(SB)
$[(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}]_2=\text{C}$ (ж)	-86 ± 1	—	214(SB)
$(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnNCO}$ (ж)	-88 ± 1	—	214(SB)
$(\text{CH}_3)_3\text{SnS}(\text{n-C}_4\text{H}_9)$ (ж)	-47 ± 1	-37 ± 2	145(R)
$(\text{CH}_3)_3\text{Pb}$ (ж)	$+23,3 \pm 0,5$	$+32,4 \pm 0,5$	6(RB)
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Pb}$ (ж)	$+12,5 \pm 0,7$	$+26,0 \pm 0,8$	5(RB)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Pb}$ (ж)	$+123 \pm 4$	$+161 \pm 4$	215(RB), 216(RB)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PbBr}_2$ (ж)	$+8 \pm 4$	$+42 \pm 4$	217(R), 218(R)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbBr}$ (ж)	$+63 \pm 4$	$+95 \pm 4$	217(R), 218(R)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PbI}_2$ (ж)	$+36 \pm 4$	$+69 \pm 4$	217(R), 218(R)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbI}$ (ж)	$+78 \pm 4$	$+109 \pm 4$	217(R), 218(R)

* Пояснение к таблице см. во введении.

в качестве примесей неокислившегося углерода и следов неокислившегося кремния и карбида кремния. Для каждого вещества экспериментально найденное количество CO_2 в газообразных продуктах сгорания с учетом неполноты сгорания совпадало с точностью 0,1% с его количеством, рассчитанным из химической формулы.

Использование для кремнийорганических соединений метода сожжения во вращающейся калориметрической бомбе связано с двумя важными условиями: выбором вспомогательного вещества, обеспечивающего высокую степень окисления исследуемого соединения, и выбором растворителя, способного достаточно быстро растворить образующиеся продукты сгорания. Впервые этот метод был применен Гудом и сотр.⁷ при изучении гексаметилдисилоксана. Указанное вещество поджигали в смеси с бензотрифторидом ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$). Бензотрифторид был выбран в качестве вспомогательного вещества благодаря легкости его очистки и

способности сгорать в калориметрической бомбе без образования четырехфтористого углерода. Приготовленную смесь поджигали в контейнере из полиэфирной пленки, причем количество энергии, приходящееся на сгорание бензотрифторида, составляло $\sim 69\%$, на гексаметилдисилоксан $\sim 25\%$ и на пленку $\sim 6\%$ от общего количества энергии, выделявшейся за время опыта. Предварительно в бомбу вводили определенное количество воды или водного раствора HF, которые, соприкасаясь при вращении бомбы с продуктами сгорания, образовывали с ними раствор $\text{H}_2\text{SiF}_6 \cdot \text{HF} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Энталпию образования полученного раствора установили в предварительных опытах. С целью учета ряда побочных эффектов, например растворения углекислого газа в водных растворах H_2SiF_6 и HF, авторы⁷ проводили так называемые эксперименты сравнения. В этих экспериментах они сжигали бензойную кислоту или жидкие углеводороды, причем количества последних, а также концентрация введенного в бомбу водного раствора H_2SiF_6 и HF были подобраны такими, чтобы конечные состояния реагирующих систем в опытах сравнения и в опытах по сжиганию силоксана были по возможности близкими.

Значение энталпии образования гексаметилдисилоксана, полученное Гудом⁷, впоследствии подтверждено авторами работы¹³⁷, применившими аналогичный метод сожжения. Однако в качестве вспомогательного вещества авторы¹³⁷ использовали другое соединение, а именно, *m*-трифторметилбензойную кислоту ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{COOH}$). В работе¹³⁷ определена энталпия сгорания еще двух кремниевых соединений: тетраэтилсилана и гексаметилдисилана. Метод сожжения, предложенный Гудом⁷, был использован также в работах Генчель и сотр.^{162, 177, 180}, измеривших энталпии сгорания нескольких циклических соединений кремния, и Стила¹³², получившего точное значение ΔH_c^0 для тетрафенилсилана.

Другой подход к проблеме применения методов бомбовой калориметрии к кремниевым соединениям предложен в работах Гаджиева¹⁵⁶. Энталпии сгорания ряда жидких метилхлорсиланов определены автором¹⁵⁶ по разработанному им методу взрывного горения^{163–166}. Этот метод заключается в испарении части вещества (не более 10%) во время опыта и последующем поджигании смеси его пара с кислородом, что, как указывают авторы^{156, 163–166}, вызывало взрывное сгорание как газообразной, так и жидкой частей вещества с образованием наряду с CO_2 и H_2O стехиометрического количества аморфной SiO_2 . Сожжение твердых кремний-органических соединений Гаджиев и сотр.^{133, 140, 141, 155, 156, 181, 182} рекомендуют проводить в присутствии некоторых окислителей (азотнокислый калий, хлорноватокислый калий, перекись бензоила), обеспечивающих, по их утверждению, полное окисление исходных веществ. Следует, однако, указать, что полученные в^{133, 181, 182} значения ΔH_c^0 резко отличаются от соответствующих данных^{162, 177, 180}, найденных в результате использования более совершенного метода сожжения, разработанного Гудом⁷ и успешно примененного позднее в работе¹³⁷. Это обстоятельство указывает на предварительный характер как методических рекомендаций авторов^{133, 181, 182}, так и полученных ими результатов.

Недостижимость полного сгорания кремнийорганических соединений в стационарной бомбе и сложность проведения экспериментов во вращающейся бомбе заставили многих авторов прибегнуть к другим способам термохимического изучения таких веществ. Весьма плодотворным оказалось исследование их реакций гидролиза^{144–146, 159, 167, 168, 170}. Эти реакции часто протекают при комнатной температуре с образованием легко идентифицируемых продуктов. Широкому применению указанного метода для исследования метильных соединений кремния в немалой степени способствовало то обстоятельство, что энталпия образования ос-

новного продукта их гидролиза — гексаметилдисилоксана, была надежно установлена в указанных выше работах^{7, 137}.

Несмотря на большое число синтезированных германийорганических соединений и их важное прикладное значение, изучение термохимии этих веществ начато сравнительно недавно, а именно с 1963 г., когда авторы данного обзора опубликовали результаты измерения энталпии сгорания тетраэтилгермана и гексаэтилдигермана¹⁸⁴. Как показано в этой и последующих работах авторов^{134, 136, 143, 150, 171}, а также в работах Скиннера¹⁸⁵ и Шаулова^{183, 187, 189, 196–198}, германийорганические соединения легко окисляются в условиях стационарной калориметрической бомбы, и достижение высокой степени их окисления не представляет особых затруднений. Исследуемые вещества все указанные авторы поджигали в полиэтиленовых или полиэфирных амиулах, помещаемых в кварцевый тигель. В некоторых случаях твердые продукты сгорания наряду с гексагональной двуокисью германия содержали небольшие количества неокислившихся углерода и германия, что надежно учитывали соответствующими поправками.

Сожжение германийорганических соединений во вращающейся бомбе впервые применили авторы¹⁸⁶, которые измерили энталпию сгорания жидкого тетраэтилгермана. В качестве бомбовой жидкости, служившей для растворения конденсированных продуктов сгорания, был использован водный раствор HF, что приводило к образованию водного раствора H₂GeF₆. Позднее тот же метод был использован в работах^{190, 192} для определения энталпии сгорания тетрафенилгермана, гексафенилдигермана и тетрабензилгермана; однако в качестве бомбовой жидкости был применен водный раствор KOH. Энталпии растворения образующихся в опытах двуокисей германия и углерода в указанном растворителе устанавливали предварительно. Продукты сгорания содержали также «твёрдый остаток», не растворявшийся в бомбовой жидкости. Авторы^{190, 192} предположили, что он представлял собой смесь неокислившегося углерода и исходного германиевого соединения. Поправка, учитывавшая присутствие этого «твёрдого остатка», не превышала 0,5% от суммарного количества выделявшейся в опыте энергии.

Авторы¹⁸⁶ предполагали, что точное определение энталпии сгорания германийорганических веществ в стационарной бомбе не представляет возможным вследствие неполного окисления их в соответствующих опытах. Однако близость значений ΔH_f° найденных для тетраэтилгермана методом сожжения в стационарной бомбе^{183–185} (соответственно $-52,2 \pm 1,0$; $-52,6 \pm 1,5$ и $-48,9 \pm 1,0$ ккал/моль) и методом сожжения во вращающейся бомбе¹⁸⁶ ($-50,4 \pm 1,5$ ккал/моль), позволяет считать, что можно получить надежные значения ΔH_f° германиевых соединений и в калориметрах с неподвижной бомбой*.

Единственной работой, в которой для изучения термохимии германиевых соединений применены методы реакционной калориметрии, является исследование¹⁴⁵, в котором измерены энталпии гидролиза нескольких производных триметилгермана. Сравнительно большая погрешность полученных значений энталпий (± 2 ккал/моль) обусловлена в основном неточностью использованного в расчетах оценочного значения энталпии образования гексаметилгерманоксана (-136 ± 4 ккал/моль), образующегося при гидролизе указанных веществ.

* Известно резкое различие значений ΔH_f° для тетрафенилгермана, найденных методом стационарной бомбы^{138, 189}, как между собой, так и с результатом, полученным методом вращающейся бомбы¹⁹⁰. Однако оно, по-видимому, связано с недостаточной чистотой образцов, изученных в работах^{138, 189}. На ошибочность результатов¹³⁸ и возможную причину ее указано в работе¹³⁹.

Измерение энталпий сгорания оловоорганических соединений не представляет затруднений ввиду полной окисляемости последних в условиях стационарной калориметрической бомбы. Это обстоятельство обусловило наличие в литературе большого числа термохимических данных, полученных сожжением оловосодержащих органических веществ в стационарной бомбе. Продукты сгорания их в некоторых случаях содержали неокислившиеся олово и углерод. Однако в таких опытах поправки на неполное сгорание могут быть точно определены путем прокаливания твердых продуктов сгорания до постоянной массы и одновременного определения образующейся при этом двуокиси углерода^{134, 203}. Для улучшения сгорания исследуемые вещества часто помещают в полиэтиленовые или полиэфирные ампулы. Следует отметить, что некоторые работы^{138, 200, 201}, в которых метод стационарной бомбы применен к оловоорганическим соединениям, выполнены на низком экспериментальном уровне, и отличие их результатов от соответствующих прецизионных данных^{203, 209, 210} (табл. 4) не указывает на какие-либо методические осложнения, возникающие при изучении рассматриваемых веществ в стационарной бомбе.

Наличие большого числа химических реакций оловоорганических соединений, приемлемых для калориметрических исследований, позволило определить энталпии образования многих из этих веществ методами реакционной калориметрии. При этом наиболее плодотворным оказалось изучение энталпий реакций галогенирования^{204, 206, 208, 213} и гидролиза¹⁴⁵. Методы реакционной калориметрии особенно удобны для определения энталпии образования галогенсодержащих соединений олова, сожжение которых в калориметрической бомбе осложняется рядом побочных процессов.

Сожжение свинецорганических соединений в стационарной бомбе не приводит к точным значениям энталпии сгорания вследствие образования при сгорании смеси неорганических соединений свинца, надежный количественный анализ которой не удается выполнить. В связи с этим Гуд и сотр.^{5, 6} при изучении тетраметил- и тетраэтилсвинца применили метод сожжения во вращающейся бомбе. В качестве бомбовой жидкости они использовали раствор азотной и мышьяковистой кислот, благодаря чему весь свинец, присутствующий в продуктах сгорания, превращался в ион Pb^{2+} . Сожжение веществ осуществляли в кварцевом тигле, который был достаточно инертным по отношению к образующимся горячим окислам свинца. Использование стеклянных ампул и платинового тигля в данном случае непригодно, так как расплавленные окислы свинца или неокислившийся свинец реагируют со стеклом и сплавляются с платиной. Поскольку для тетраметилсвинца характерно взрывное горение, перед сожжением его разбавляли жидким углеводородом и помещали в полиэфирный мешочек. Энталпия растворения тетраметилсвинца в углеводороде, а также энталпия растворения образующейся в опытах двуокиси углерода в конечном бомбовом растворе устанавливали в специальных опытах. Методику сожжения, аналогичную рассмотренной, использовали также авторы²¹⁵ при изучении тетрафенилсвинца.

Применение методов реакционной калориметрии для определения энталпии образования свинецорганических соединений ограничивается работами^{217, 218}, в которых измерены энталпии реакций галогенирования кристаллического тетрафенилсвинца. По полученным результатам вычислены энталпии образования некоторых бром- и иодпроизводных указанного соединения (табл. 4).

Необходимо отметить, что встречающиеся в литературе значения энталпии образования органических соединений свинца, полученные ме-

тодом сожжения в стационарной калориметрической бомбе, по рассмотренным выше причинам являются ошибочными. Например, по данным³³, полученным в стационарной бомбе, стандартная энталпия образования кристаллического $(C_6H_5)_4Pb$ составляет $+221 \pm 3$ ккал/моль, в то время как применение метода вращающейся бомбы²¹⁵ приводит для того же вещества к величине $\Delta H_f^\circ = +123 \pm 4$ ккал/моль. В связи с этим все значения ΔH_f° , вычисленные по результатам сожжения свинецорганических соединений в стационарной бомбе, в данном обзоре не рассмотрены и в табл. 4 не включены.

VI. СОЕДИНЕНИЯ НЕПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ V ГРУППЫ

Рекомендуемые значения энталпий образования указанных веществ приведены в табл. 5.

Определение энталпии сгорания фосфорорганических соединений в стационарной калориметрической бомбе всегда связано с рядом особенностей, затрудняющих получение достаточно надежных результатов. Продукты их сгорания содержат, кроме CO_2 и H_2O , ортофосфорную кислоту (в водном растворе) наряду с которой, однако, в растворе могут присутствовать и другие фосфорсодержащие кислоты: H_3PO_3 , $H_4P_2O_7$ и $H_5P_3O_{10}$; при этом концентрации образующихся кислот в разных частях бомбы существенно различаются между собой. Это обстоятельство может заметно исказить результат вычисления ΔH_f° исследуемых веществ вследствие сравнительно большой энталпии растворения фосфорных кислот в воде. Кроме того, трудно добиться полного сгорания органических соединений фосфора — все авторы отмечают присутствие в продуктах их сгорания существенных количеств неокислившегося углерода. Ввиду агрессивности фосфорных кислот по отношению к материалу тигля, в котором предполагается сжигать исследуемое вещество, большое значение приобретает выбор тигля.

Метод сожжения в стационарной бомбе использовали авторы работы²²⁶ при изучении двух фосфорных дианилидов. Продукты сгорания были проанализированы на присутствие орто-, пиро- и мета-фосфорной кислот. Найдено, что 93—96% фосфора окислялось до орто-фосфорной кислоты. Поправками на образование других кислот авторы²²⁶ пренебрегали. Они также установили, что концентрация раствора H_3PO_4 , образовавшегося при сгорании исследованных веществ, составляла на стенках бомбы $0,5M$, а в тигле — $2M$, причем основная часть кислоты ($\sim 85\%$) находилась на стенках бомбы. Различие концентрации орто-фосфорной кислоты в разных частях бомбы было учтено при обработке экспериментальных данных. Погрешность вычисленных значений ΔH_f° (табл. 5) составляет несколько ккал/моль.

В²²⁰ при сожжении триметилфосфина использована магниевая лента, которая служила для поджигания вещества и улучшения его сгорания. Однако использование ее вносило дополнительные трудности вследствие образования в продуктах сгорания окиси магния, частично растворявшейся в орто-фосфорной кислоте. Продукты сгорания триметилфосфина были подвергнуты анализу для определения: а) массы окиси магния, растворенной в фосфорной кислоте (образовывался водный раствор $MgHPO_4$); б) массы неокислившегося углерода; в) наличия низших кислот фосфора; г) массы мета- и пиро-фосфорной кислот. Анализы показали, что орто-фосфорная кислота составляла не менее 95% от суммарной массы всех образующихся фосфорсодержащих кислот. При вычислении ΔH_f° были введены поправки на присутствие в продуктах сгорания фосфористой кислоты, свободного углерода и др.

ТАБЛИЦА 5

Стандартные энталпии образования органических соединений непереходных элементов V группы, ккал/моль *

Соединение	ΔH_f^0	ΔH_f^0 (г)	Ссылки	Соединение	ΔH_f^0	ΔH_f^0 (г)	Ссылки
$(\text{CH}_3)_3\text{P}$ (ж)	-30 ± 1	-23 ± 1	220(SB)	$(\text{CH}_3)_3\text{PN}(\text{C}_2\text{H}_5)$ (ж)	-36 ± 2	-22 ± 2	230(R)
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$ (ж)	-21 ± 3	-12 ± 3	31(SB), 32(SB)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PN}(\text{C}_2\text{H}_5)$ (ж)	$+16 \pm 1$	$+34 \pm 2$	230(R)
$(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3\text{P}$ (ж)	-28 ± 7	—	221(R)	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_3\text{P}$ (ж)	-67 ± 2	-53 ± 3	235(R)
$(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_3\text{P}$ (ж)	-177 ± 9	—	222(R)	$(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_2\text{PO}$ (ж)	-86 ± 6	—	228(SB)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ (к)	$+55 \pm 2$	$+78 \pm 3$	223(SB), 224(SB)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_2\text{PO}$ (ж)	-89 ± 3	—	228(SB)
$(\text{CH}_3)_3\text{P}$ (ж)	-176 ± 1	-167 ± 2	225(R)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NPCl}_3$ (ж)	-81 ± 1	—	236(R)
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$ (ж)	-203 ± 1	-193 ± 1	225(R), 226(R)	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{PCl}$ (ж)	-78 ± 2	—	236(R)
$(\text{uzo-C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{P}$ (ж)	-232 ± 2	-221 ± 2	226(R)	$(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3\text{PS}$ (ж)	-56 ± 7	—	237(R)
$(\text{n-C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{P}$ (ж)	-262 ± 4	—	222(R)	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{PS}$ (ж)	-229 ± 1	—	237(R)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{OH})_2\text{PO}$ (к)	-132 ± 5	—	227(SB)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_4\text{P}$ (к)	$+94 \pm 3$	—	238(SB)
$(\text{CH}_3)_2(\text{OH})_2\text{PO}$ (к)	-252 ± 6	-240 ± 6	228(R)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{P}$ (к)	$+45 \pm 2$	—	238(SB)
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OH})_2\text{PO}$ (к)	-251 ± 2	-239 ± 3	228(R), 231(R)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_4\text{PO}$ (к)	$+53 \pm 5$	—	238(SB)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{OH})_2\text{PO}$ (к)	-211 ± 3	—	227(SB)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{PO}$ (к)	-21 ± 6	—	238(SB)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{OH})\text{PO}$ (к)	-123 ± 6	—	227(SB)	цикло-[$\text{PN}(\text{CH}_3)_2$] ₃ (к)	-123 ± 3	-105 ± 4	239(SB)
$(\text{CH}_3)_2(\text{ON})_2\text{PO}$ (к)	-350 ± 2	—	229(SB)	цикло-[$\text{PN}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$] ₄ (к)	$+43 \pm 12$	$+61 \pm 12$	239(SB)
$(\text{CH}_3)_2\text{PO}$ (к)	-115 ± 2	-103 ± 2	230(R)	цикло-[$(\text{CH}_3)_2\text{P}_4$] (к)	-57 ± 6	-42 ± 6	240(SB)
$(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2\text{PO}$ (к)	-110 ± 7	—	232(SB)	цикло-[$\text{PN}(\text{цикло-C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2$] ₃ (к)	-580 ± 4	-562 ± 5	239(SB)
$(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_2\text{PO}$ (к)	-263 ± 9	—	222(R)	цикло-[$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHP}(\text{O})\text{NC}_6\text{H}_5$] ₂ (к)	-122 ± 5	-92 ± 5	240(SB)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ (к)	-26 ± 1	$+5 \pm 2$	224(SB), 233(RB)	цикло-[CH_3NPCl_3] ₂ (к)	-209 ± 2	-192 ± 3	240(SB), 241(R)
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2(\text{CH}_3)_2\text{PO}$ (ж)	-244 ± 6	-231 ± 7	226(R)	$(\text{CH}_3)_3\text{As}$ (ж)	-4 ± 1	$+3 \pm 1$	242(SB)
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$ (ж)	-296 ± 1	-282 ± 1	221(R), 224(SB)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}$ (ж)	$+3 \pm 2$	$+13 \pm 2$	31(SB), 32(SB)
$(\text{n-C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{PO}$ (ж)	-315 ± 4	-299 ± 5	232(SB)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}$ (ж)	$+71 \pm 2$	$+95 \pm 2$	243(SB), 244(RB)
$(\text{uzo-C}_3\text{H}_7\text{O})_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}$ (ж)	-267 ± 4	-252 ± 4	226(R)	$(\text{CH}_3)_3\text{As}$ (ж)	$-141,9 \pm 0,5$	$-131,6 \pm 0,5$	245(R)
$(\text{uzo-C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{PO}$ (ж)	-310 ± 2	—	228(R)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}$ (ж)	$-168,3 \pm 0,5$	$-156,2 \pm 0,6$	245(R)
$(\text{n-C}_4\text{H}_9\text{O})(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2\text{PO}$ (ж)	-183 ± 9	—	232(SB)	$(\text{n-C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{As}$ (ж)	-189 ± 1	-175 ± 2	245(R)
$(\text{n-C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$ (ж)	-348 ± 3	-331 ± 3	232(SB), 234(SB)	$(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$ (ж)	0 ± 3	$+8 \pm 3$	247(SB)
$(\text{uzo-C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$ (ж)	-347 ± 8	—	234(SB)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sb}$ (ж)	$+1 \pm 1$	$+11 \pm 1$	31(SB), 32(SB)
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$ (к)	-180 ± 3	—	234(SB)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb}$ (ж)	$+79 \pm 2$	$+104 \pm 3$	223(SB)
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PCl}_2$ (ж)	-72 ± 4	—	228(R)	$(\text{CH}_3)_3\text{Bi}$ (ж)	$+37 \pm 2$	$+46 \pm 2$	248(SB)
$(\text{CH}_3)_3\text{POCl}_2$ (к)	-148 ± 6	-133 ± 6	226(R)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Bi}$ (ж)	$+40 \pm 2$	$+51 \pm 2$	31(SB), 32(SB)
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{POCl}_2$ (ж)	-146 ± 3	-136 ± 3	226(R)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Bi}$ (ж)	$+117 \pm 1$	$+143 \pm 2$	243(SB), 219(RB)

* Пояснения к таблице см. во введении.

В работе²²³ трифенилfosфин сжигали в полиэтиленовых ампулах, на которые приходилось $\sim 60\%$ энергии, выделявшейся в опыте. В продуктах сгорания была обнаружена смесь H_3PO_4 и H_3PO_3 . В расчет ΔH_c° введены поправки на вспомогательные материалы и присутствие в продуктах сгорания неокислившегося углерода и фосфористой кислоты. Найденное автором²²³ значение $\Delta H_c^\circ = +52,9 \pm 3,6$ ккал/моль в пределах ошибок определения совпадает с величиной $+54,8 \pm 2,4$ ккал/моль, полученной аналогичным способом в работе²²⁴.

Энталпии сгорания ряда фосфорорганических соединений измерены Мортимером и сотр.^{224, 238, 239}. Для улучшения сгорания некоторые вещества (таблетки) помещали в полиэфирные ампулы. Для предотвращения разбрасывания горящего вещества тигель покрывали платиновой сеткой. Массу сгоревшего соединения устанавливали по найденным в продуктах сгорания массам CO_2 и свободного углерода. При этом предполагали, что все вспомогательные вещества сгорали полностью. Химический анализ сывов бомбы после опытов показал присутствие в них только одной фосфорсодержащей кислоты (H_3PO_4).

Методика измерения ΔH_c° веществ, содержащих фосфор, усовершенствована в работах^{222, 232, 231}. Большое внимание было уделено выбору материала тигля, достаточно инертного по отношению к продуктам сгорания исследуемых соединений. Для работы применены тигли из корунда, которые в указанном отношении оказались лучшими по сравнению с тиглями из нержавеющей стали, титана, кварца или фарфора. В продуктах сгорания, наряду с орто-фосфорной кислотой, было найдено некоторое количество пирио-фосфорной кислоты, что не согласуется с данными работ^{224, 238, 239}, в которых в продуктах сгорания найдена только орто-фосфорная кислота. (Авторы²²⁴ объясняют это неточностью аналитических методов, примененных в работах^{224, 238, 239}.) При обработке экспериментальных данных учтены тепловые поправки на энталпию растворения фосфорных кислот и на неокислившийся углерод. Сравнительно большую погрешность найденных величин ΔH_c° , составляющую в некоторых случаях $\sim 0,5\%$, авторы^{222, 232, 234} объясняют невозможностью достижения полного окисления фосфорсодержащих веществ в условиях стационарной калориметрической бомбы.

Энталпия сгорания трех фосфорсодержащих кислот измерена в работе²²⁷. Измерения проведены в аднабатическом калориметре со стационарной бомбой, не предназначенном для прецизионных измерений. Таблетки исследуемых веществ помещались в платиновый тигель совместно с таблеткой бензойной кислоты, обеспечивающей более полное сгорание. Часть воды, введенной в бомбу перед опытом, смачивала ее внутренние стенки, что, по мнению авторов²²⁷, способствовало выравниванию концентраций образующейся орто-фосфорной кислоты в разных частях бомбы. Химический состав сывов бомбы после опытов проанализирован по методу, предложенному в работах^{224, 238, 239}, причем, как и в этих работах, авторы²²⁷ установили количественное окисление фосфора до орто-фосфорной кислоты без образования других фосфорных кислот.

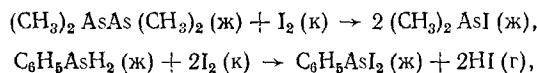
Энталпии сгорания трех циклических соединений фосфора, содержащих также азот и хлор, определены в работе²⁴⁰. Была применена стационарная бомба, изготовленная из тантала. Вещества сжигали вместе с парафином. При работе с хлорсодержащим соединением в бомбу помещали кварцевую вату, пропитанную водным раствором мышьяковистого ангидрида. В этих условиях молекулярный хлор, частично образующийся при сгорании исследуемого соединения, полностью восстанавливался до HCl . В сывах бомбы наряду с орто-фосфорной кислотой авторы²⁴⁰ обнаружили небольшие количества пирио-фосфорной кислоты. Од-

нако поправки, обусловленные присутствием последней, были незначительными и поэтому не учитывались.

Возможность сожжения фосфорных соединений во врачающейся бомбе подробно рассмотрена в работе²³³. В качестве стандартного вещества для термохимического изучения фосфорорганических соединений авторы²³³ предложили окись трифенилфосфина. Таблетку указанного соединения они поджигали в мелком золотом тигле при помощи полиэтиленовой ленты. Образование сажи в этом случае было незначительным. В качестве бомбовой жидкости использован водный раствор хлорной кислоты. При растворении в нем продуктов сгорания образовывалась только одна фосфорная кислота — H_3PO_4 . Количество CO_2 , найденное в продуктах сгорания окиси трифенилфосфина, составляло $99,97 \pm 0,01\%$ от рассчитанного по его химической формуле. Энталпия сгорания изученного соединения определена с погрешностью $\pm 0,04\%$ (что существенно точнее результатов, получаемых при изучении фосфорсодержащих соединений в стационарной бомбе). Вычисленное по ней значение $\Delta H_f^\circ = -26,2 \pm 1,0$ ккал/моль существенно отличается от значения $\Delta H_f^\circ = -15,1 \pm 3,0$ ккал/моль, найденного в работе²²⁴ методом стационарной калориметрической бомбы; это, по-видимому, обусловлено сложностью анализа продуктов сгорания, образующихся при использовании методики²²⁴.

Термохимия ряда соединений, содержащих фосфор, изучена методами реакционной калориметрии. В соответствующих работах часто проводили измерения энталпий гидролиза^{228, 230, 231, 241} или энталпий окисления исследуемых соединений водным раствором перекиси водорода^{221, 222, 228, 230}. Надежные термохимические данные получены также путем измерения энталпий взаимодействия хлорсодержащих соединений фосфора с циклогексановым раствором соответствующего спирта и замещенного амина^{225, 226, 235}. При этом роль аминов заключалась в связывании хлористого водорода, образующегося в указанных процессах. Подобранные условия экспериментов обеспечивали протекание изучавшихся реакций при температурах, близких к стандартной, причем продолжительность опытов в большинстве случаев не превышала 60 мин. Результаты этих работ приведены в табл. 5.

Термохимией мышьякогранических соединений первыми занимались Скиннер и Мортимер²⁴⁹. Они показали, что многие из этих соединений легко взаимодействуют с иодом уже при комнатной температуре, и такие реакции весьма удобны для калориметрического исследования. В работах^{249, 250} указанные авторы измерили энталпии реакций



протекающих, соответственно, в среде метанола и четыреххлористого углерода. Однако полученные результаты не позволили вычислить ΔH_f° какого-либо мышьякодержащего реагента. Позднее²⁴⁵ энталпии образования трех алкилоксисоединений мышьяка были определены по результатам измерения энталпий их гидролиза в присутствии избытка $NaOH$. Эти реакции быстро и количественно протекают при комнатной температуре. Наличие щелочи необходимо для быстрого растворения образующейся трехокиси мышьяка.

Применимость метода энталпий сгорания к соединениям мышьяка впервые изучена авторами²⁴², которые измерили ΔH_f° trimетилмышьяка в стационарной бомбе. Авторы²⁴² установили, что продукты сгорания указанного соединения имеют весьма сложный для анализа состав. Действительно, в продуктах сгорания присутствовали неокислившиеся

мышьяк и углерод, твердые As_2O_3 , As_2O_4 , As_2O_5 и раствор, содержащий соединения трех- и пятивалентного мышьяка. Это вызвало необходимость разработки метода точного анализа указанной смеси. Содержание мышьяка, найденное в продуктах сгорания по разработанному методу, составляло в среднем 99,8% от ожидаемого, что подтвердило корректность предложенной аналитической процедуры. В работах³¹⁻³³ измерена энталпия сгорания триэтилмышьяка в стационарной калориметрической бомбе, причем в продуктах сгорания был только один окисел мышьяка — As_2O_3 .

Тот же метод применен в работе²⁴³ при изучении трифенилмышьяка. Для анализа продуктов сгорания, в которых были найдены окислы As_2O_3 , As_2O_4 и As_2O_5 , использована методика, предложенная ранее²⁴². Однако полученная энталпия образования указанного соединения ($+93,6 \pm 2,0$ ккал/моль) значительно отличается от надежного значения той же величины ($+71,0 \pm 2,0$ ккал/моль), найденного Мортимером и Селлерсом²⁴⁴, которые применили метод сожжения во вращающейся бомбе. В качестве бомбовой жидкости авторы²⁴⁴ использовали водный раствор NaOH. В этом случае в бомбе в результате растворения продуктов сгорания образовывался раствор мышьякового и мышьяковистого натрия, карбоната и гидроокиси натрия. Энталпии взаимодействия продуктов сгорания с бомбовой жидкостью, необходимые для вычисления ΔH_f^0 изучавшегося соединения, были измерены в работе²⁴⁴ в специальном калориметре. О термохимических свойствах органических соединений сурьмы имеется мало данных. При этом все они получены путем сожжения веществ в стационарной калориметрической бомбе. Энталпия сгорания триметилсурьмы определена в работе²⁴⁷. Изучаемое вещество помещали в бомбу в тонкостенных стеклянных ампулах. Анализ твердых продуктов сгорания показал, что они состояли в основном из кристаллической Sb_2O_4 . В качестве примесей в них найдены также Sb_2O_3 , неокислившиеся сурьма и углерод. Разработанный анализ этой смеси позволил точно учесть продукты неполного окисления исходного соединения. Энталпия гидратации Sb_2O_3 , специально измеренная в предварительных опытах, оказалась незначительной и не учитывалась при обработке экспериментальных данных.

В работах³¹⁻³³ измерена энталпия сгорания триэтилсурьмы. Подобранные условия экспериментов обеспечивали образование только одного окисла сурьмы, а именно Sb_2O_3 . Энталпия сгорания трифенилсурьмы определена в работе²²³. Для улучшения сгорания исследуемое вещество поджигали в полиэтиленовом мешочке. Образующийся твердый продукт сгорания представлял смесь неокислившегося углерода и окислов Sb_2O_3 и Sb_2O_4 . Анализ этой смеси проведен по методу²⁴⁷.

Энталпии сгорания триметил-, триэтил- и трифенилвисмута измерены авторами^{31-33, 243, 246} также путем сожжения веществ в стационарной калориметрической бомбе. Авторы²⁴⁶ помещали навески триметилвисмута, предназначенные для сожжения, в тонкостенные стеклянные ампулы. Ампула оберывалась магниевой лентой, которая соединялась с железной проволокой, служащей для поджигания. В твердых продуктах сгорания найден только окисел висмута Bi_2O_3 . В качестве примесей к нему обнаружены небольшие количества металлического висмута и свободного углерода. Анализ на неокислившиеся висмут и углерод проводился после каждого опыта, и поправки, обусловленные их присутствием, учитывались при вычислении ΔH_f^0 исследуемого соединения.

Автор²⁴⁹ определил энталпию образования трифенилвисмута методом вращающейся калориметрической бомбы. В качестве бомбовой жидкости был использован водный раствор HCl, в котором висмут содержал-

щие продукты сгорания превращались в BiCl_3 . Полученное в работе²¹⁹ значение $\Delta H_f^0[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Bi}, \text{к}] = 117,0 \pm 1,2 \text{ ккал/моль}$ близко к значению $\Delta H_f^0 = 112 \pm 2 \text{ ккал/моль}$, найденному для того же соединения методом сожжения в стационарной калориметрической бомбе²⁴³.

VII. СОЕДИНЕНИЯ НЕПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ VI ГРУППЫ

Из органических соединений, содержащих непереходные элементы VI группы, достаточно подробно изучены лишь серусодержащие вещества. В монографии¹ приведены энталпии образования (полученные, как правило, методом сожжения во вращающейся бомбе) примерно для 170 таких соединений. Как уже отмечено во введении, этот материал здесь не повторяется.

Что касается термохимии органических веществ, содержащих другие непереходные элементы VI группы, то имеются лишь три работы, в которых определены энталпии образования органических соединений селена и теллура.

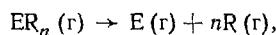
Энталпия образования жидкого диэтилселена, равная $-23 \pm 1 \text{ ккал/моль}$, вычислена в работе²⁵¹ по результатам сожжения этого вещества в стационарной калориметрической бомбе. Сжигание производили совместно с парафином, что повышало полноту сгорания. Такое же значение $\Delta H_f^0[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}, \text{ж}]$ получено авторами²⁴⁸ путем измерения энталпии взаимодействия диэтилселена с избытком брома. После учета энталпии испарения данного соединения, равной²⁴⁸ $9,3 \pm 0,4 \text{ ккал/моль}$, получаем $\Delta H_f^0[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}, \text{г}] = -14 \pm 1 \text{ ккал/моль}$.

Авторы²⁵² рассчитали ΔH_f^0 жидкого дифенилселена по энталпии сгорания, измеренной во вращающейся бомбе, причем получили значение $\Delta H_f^0 = +54 \pm 1 \text{ ккал/моль}$. Исследуемое вещество поджигали в полиэфирном мешочке, находящемся в кварцевом тигле. Предварительно в бомбу помещали 50 см^3 дистиллированной воды, в которой растворялись получавшиеся продукты сгорания. В той же работе по данным о температурах кипения $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Se}$ при разных давлениях вычислена энталпия испарения его, равная $15,2 \pm 0,6 \text{ ккал/моль}$. С учетом этой величины имеем $\Delta H_f^0[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Se}, \text{г}] = +69 \pm 1 \text{ ккал/моль}$.

В работе²⁴⁸, исходя из результатов измерения энталпии смешения диэтилтеллура с избытком брома, рассчитано $\Delta H_f^0[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Te}, \text{ж}] = -3 \pm 1 \text{ ккал/моль}$, и после использования энталпии испарения, равной $10,0 \pm 0,5 \text{ ккал/моль}$, получено значение $\Delta H_f^0[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Te}, \text{г}] = +7 \pm 1 \text{ ккал/моль}$.

VIII. СРЕДНИЕ ЭНЕРГИИ ДИССОЦИАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ, ОБРАЗУЕМЫХ НЕПЕРЕХОДНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ В ИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Значительный теоретический интерес представляет выяснение зависимости прочности химических связей от природы атомов, которые образуют соответствующие связи. Однако определение энергии разрыва отдельной связи в заданном соединении обычно представляет собой весьма сложную экспериментальную задачу. Поэтому для указанной цели часто используют средние энергии диссоциации связей (\bar{D}). Величина \bar{D} представляет собой энталпию процесса



разделенную на число связей (n), где ER_n — молекула вещества в газообразном состоянии, E — элемент, R — атом, радикал или лиганд.

также в газообразном состоянии. Эта величина вычисляется по формуле

$$\bar{D}(E-R) = \frac{1}{n} [\Delta H_f^0(E(r)) + n\Delta H_f^0(R(r)) - \Delta H_f^0(ER_n(r))],$$

по экспериментальным (табличным) данным для энタルпий образования реагентов соответствующей реакции в газообразном состоянии.

В табл. 6 приведены значения $\bar{D}(E-R)$ для ряда соединений непереходных элементов II—VI групп, вычисленные авторами данного обзора указанным путем по данным табл. 1—5 настоящего обзора и справочника¹¹. Данные табл. 6 позволили установить следующие закономерности для величин \bar{D} связей, образуемых непереходными элементами в их органических соединениях.

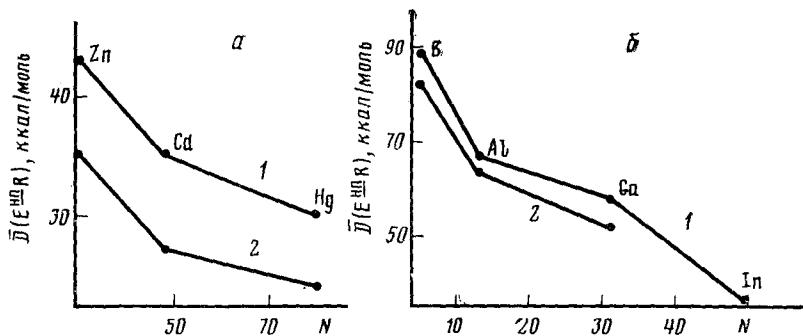


Рис. 1. Изменение средней энергии диссоциации связей элемент—радикал, образуемых непереходными элементами II группы в соединениях $E^{II}R_2$ (а) и элементами III группы в соединениях $E^{III}R_3$ (б), с ростом атомного номера элемента N ; R: 1 — CH_3 , 2 — C_2H_5

1. В соединениях $E^{II}R_n$ непереходных элементов (E^{II}) одной и той же группы периодической системы, с одинаковым алкильным или фенильным радикалом (R) при одинаковой величине n средняя энергия диссоциации связи $E^{II}-R$ уменьшается с ростом атомного номера элемента E^{II} вдоль группы (рис. 1—3)*.

2. Во всех случаях $\bar{D}(E^{II}-C_6H_5) > \bar{D}(E^{II}-CH_3) > \bar{D}(E^{II}-C_2H_5) \approx \bar{D}(E^{II}-\text{изо-}C_3H_7) \approx \bar{D}(E^{II}-\text{изо-}C_4H_9)$.

3. Средняя энергия диссоциации связи $E^{II}-R$ на 1—4 ккал/моль превышает $\bar{D}(E^{II}-\text{изо-}R)$. (Несоответствие значений $\bar{D}(Ge-\text{изо-}C_4H_9)$ и $\bar{D}(Ge-\text{изо-}C_4H_9)$ этому правилу, вероятно, обусловлено неточностью экспериментальных данных, использованных в расчетах этих величин).

4. Средние энергии диссоциации связей $E^{II}-OR$, где R — алкильный радикал, на 14 ± 2 ккал/моль превышают соответствующие значения $\bar{D}(E^{II}-OC_6H_5)$. Обращают на себя внимание более высокие значения энергий диссоциации связей, образуемых кремнием и германием с кислородом в соединениях $(R_3E)_2O$, по сравнению с соответствующими значениями тех же величин в $(RO)_4E$.

5. Средние энергии диссоциации связей $E-R$, где R — алкильный или фенильный радикал, E — Si, Ge или Sn, в соединениях ER_4 и $(ER_3)_2$ с одинаковыми элементами и радикалами имеют близкие значения

* В качестве общей закономерности это впервые установлено авторами в работе²⁵³. В соединениях $E^{II}L_n$ переходных элементов (E^{II}) одной и той же группы, с одинаковым лигандом (L) при одинаковом n величина $\bar{D}(E^{II}-L)$ увеличивается с ростом атомного номера элемента вдоль группы^{254, 255}.

ТАБЛИЦА 6
Средние энергии диссоциации (\bar{D}) химических связей элемент-радикал, образуемых непереходными элементами II-VI групп периодической системы, ккал/моль

Соединение	Связь	\bar{D}	Соединение	Связь	\bar{D}
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Be}$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{Be}$	80 ± 3	$(\text{u}_{30}\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Ge}$	$\text{C}_{20}\text{C}_4\text{H}_6-\text{Ge}$	62 ± 2
$(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$	CH_3-Zn	43 ± 1	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Ge}$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{Ge}$	74 ± 2
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{Zn}$	35 ± 1	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Ge}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{Ge}$	43 ± 1
$(\text{H}-\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Zn}$	$\text{H}-\text{C}_3\text{H}_7-\text{Zn}$	38 ± 3	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Ge}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-\text{Ge}$	74 ± 2
$(\text{H}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Zn}$	$\text{H}-\text{C}_4\text{H}_9-\text{Zn}$	39 ± 3	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Ge}$	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{Ge}$	75 ± 1
$(\text{CH}_3)_2\text{Cd}$	CH_3-Cd	35 ± 1	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Ge}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-\text{Ge}$	62 ± 3
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cd}$	CH_5-Cd	27 ± 1	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ge}$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{Ge}$	59 ± 1
$(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$	CH_3-Hg	30 ± 1	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ge}$	$\text{O}-\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	90 ± 2
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Hg}$	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{Hg}$	24 ± 1	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ge}$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{Ge}$	71 ± 2
$(\text{H}-\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Hg}$	$\text{H}-\text{C}_3\text{H}_7-\text{Hg}$	24 ± 1	$(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$	CH_3-Sn	53 ± 1
$(\text{H}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Hg}$	$\text{H}-\text{C}_4\text{H}_9-\text{Hg}$	20 ± 1	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$	$\text{C}_2\text{H}_3-\text{Sn}$	60 ± 3
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Hg}$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_5-\text{Hg}$	27 ± 2	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{Sn}$	46 ± 1
$(\text{u}_{30}\text{C}_2\text{H}_6)_2\text{Hg}$	$(\text{u}_{30}\text{C}_2\text{H}_6)_2\text{Hg}$	26 ± 2	$(\text{u}_{30}\text{C}_2\text{H}_6)_4\text{Sn}$	$\text{H}-\text{C}_3\text{H}_7-\text{Sn}$	47 ± 2
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Hg}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Hg}$	26 ± 2	$(\text{u}_{30}\text{C}_2\text{H}_6)_4\text{Sn}$	$\text{u}_{30}\text{C}_2\text{H}_6-\text{Sn}$	43 ± 2
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Hg}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Hg}$	26 ± 2	$(\text{H}-\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$	$\text{H}-\text{C}_2\text{H}_5-\text{Sn}$	47 ± 2
$(\text{CH}_3)_3\text{B}$	CH_3-B	89 ± 2	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}$	CH_3-Sn	62 ± 2
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}$	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{B}$	82 ± 2	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}$	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{Sn}$	52 ± 2
$(\text{H}-\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{B}$	$\text{H}-\text{C}_3\text{H}_7-\text{B}$	84 ± 2	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}$	$\text{O}-\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	79 ± 3
$(\text{u}_{30}\text{C}_2\text{H}_6)_2\text{B}$	$(\text{u}_{30}\text{C}_2\text{H}_6)_2\text{B}$	82 ± 2	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{Sn}$	60 ± 2
$(\text{H}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{B}$	$(\text{H}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{B}$	84 ± 2	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}$	$\text{O}-\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$	80 ± 3
$(\text{u}_{30}\text{C}_2\text{H}_6)_2\text{B}$	$(\text{u}_{30}\text{C}_2\text{H}_6)_2\text{B}$	81 ± 2	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}$	CH_3-Pb	48 ± 2
$(\text{u}_{30}\text{C}_2\text{H}_6)_2\text{B}$	$(\text{u}_{30}\text{C}_2\text{H}_6)_2\text{B}$	76 ± 2	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{Pb}$	79 ± 3
$(\text{H}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{B}$	$(\text{H}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{B}$	82 ± 2	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{Pb}$	49 ± 2
$(\text{u}_{30}\text{C}_2\text{H}_6)_2\text{B}$	$(\text{u}_{30}\text{C}_2\text{H}_6)_2\text{B}$	84 ± 2	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	CH_3-N	74 ± 1
$(\text{H}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{B}$	$(\text{H}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{B}$	88 ± 3	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{N}$	71 ± 1
$(\text{H}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{B}$	$(\text{H}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{B}$	82 ± 2	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{N}$	67 ± 1
$(\text{H}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{B}$	$(\text{H}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{B}$	82 ± 2	$(\text{CH}_3)_3\text{P}$	CH_3-P	133 ± 3
$(\text{H}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{B}$	$(\text{H}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{B}$	82 ± 2	$(\text{CH}_3)_3\text{P}$	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{P}$	77 ± 2
$(\text{H}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{B}$	$(\text{H}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{B}$	80 ± 2	$(\text{CH}_3)_3\text{P}$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{P}$	139 ± 2
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}$	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{B}$	112 ± 2	$(\text{CH}_3)_3\text{PO}$	$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{O}$	83 ± 2
$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	CH_3-O	118 ± 2	$(\text{CH}_3)_3\text{PO}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{O}$	83 ± 1
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}$	119 ± 1	$(\text{CH}_3)_3\text{PO}$	CH_3-P	84 ± 2
$(\text{H}-\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{O}$	$(\text{H}-\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{O}$	120 ± 2	$(\text{CH}_3)_3\text{PO}$	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{P}$	84 ± 2
$(\text{H}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$	$(\text{H}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$	119 ± 2	$(\text{CH}_3)_3\text{PO}$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{P}$	84 ± 2
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}$	104 ± 2	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{O}$	150 ± 1
$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	96 ± 2	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$	81 ± 2
$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	87 ± 3	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{S}$	91 ± 1
$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	CH_3-S	79 ± 3	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{S}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}=\text{S}$	90 ± 1
$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	77 ± 3	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{S}$	CH_3-As	56 ± 1
$(\text{CH}_3)_2\text{Al}$	CH_3-Al	67 ± 1	$(\text{CH}_3)_3\text{As}$	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{As}$	44 ± 1
$(\text{CH}_3)_2\text{Al}$	$(\text{CH}_3)_2\text{Al}$	64 ± 1	$(\text{CH}_3)_3\text{As}$	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{As}$	69 ± 2
$(\text{CH}_3)_2\text{Al}$	$(\text{CH}_3)_2\text{Al}$	63 ± 2	$(\text{CH}_3)_3\text{As}$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{As}$	43 ± 1
$(\text{CH}_3)_2\text{Al}$	$(\text{CH}_3)_2\text{Al}$	59 ± 1	$(\text{CH}_3)_3\text{As}$	CH_3-As	69 ± 2
$(\text{CH}_3)_2\text{Al}$	$(\text{CH}_3)_2\text{Al}$	52 ± 2	$(\text{CH}_3)_3\text{As}$	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{As}$	69 ± 2
$(\text{CH}_3)_2\text{Al}$	$(\text{CH}_3)_2\text{Al}$	56 ± 2	$(\text{CH}_3)_3\text{As}$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{As}$	70 ± 2
$(\text{CH}_3)_2\text{Al}$	$(\text{CH}_3)_2\text{Al}$	55 ± 2	$(\text{CH}_3)_3\text{As}$	CH_3-Sb	53 ± 1
$(\text{CH}_3)_2\text{In}$	CH_3-In	37 ± 1	$(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{As}$	69 ± 2
$(\text{CH}_3)_2\text{In}$	$(\text{CH}_3)_2\text{In}$	75 ± 1	$(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$	CH_3-O	83 ± 2
$(\text{CH}_3)_2\text{In}$	$(\text{CH}_3)_2\text{In}$	67 ± 1	$(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}$	84 ± 2
$(\text{CH}_3)_2\text{In}$	$(\text{CH}_3)_2\text{In}$	84 ± 2	$(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}$	84 ± 2
$(\text{CH}_3)_2\text{In}$	$(\text{CH}_3)_2\text{In}$	102 ± 2	$(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$	CH_3-Sb	25 ± 1
$(\text{CH}_3)_2\text{In}$	$(\text{CH}_3)_2\text{In}$	101 ± 2	$(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{Bi}$	46 ± 2
$(\text{CH}_3)_2\text{In}$	$(\text{CH}_3)_2\text{In}$	98 ± 3	$(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$	CH_3-O	86 ± 1
$(\text{CH}_3)_2\text{In}$	$(\text{CH}_3)_2\text{In}$	72 ± 1	$(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{Sb}$	64 ± 2
$(\text{CH}_3)_2\text{In}$	$(\text{CH}_3)_2\text{In}$	116 ± 3	$(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$	CH_3-Bi	35 ± 1
$(\text{CH}_3)_2\text{In}$	$(\text{CH}_3)_2\text{In}$	63 ± 2	$(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{Bi}$	70 ± 2
$(\text{CH}_3)_2\text{In}$	$(\text{CH}_3)_2\text{In}$	62 ± 1	$(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{Bi}$	46 ± 2
$(\text{CH}_3)_2\text{In}$	$(\text{CH}_3)_2\text{In}$	58 ± 1	$(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$	CH_3-O	86 ± 1
$(\text{CH}_3)_2\text{In}$	$(\text{CH}_3)_2\text{In}$	58 ± 2	$(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}$	85 ± 1
$(\text{CH}_3)_2\text{In}$	$(\text{CH}_3)_2\text{In}$	59 ± 2	$(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}$	102 ± 2
$(\text{CH}_3)_2\text{In}$	$(\text{CH}_3)_2\text{In}$	59 ± 2	$(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$	CH_3-O	71 ± 1
$(\text{CH}_3)_2\text{In}$	$(\text{CH}_3)_2\text{In}$	59 ± 2	$(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}$	68 ± 1
$(\text{CH}_3)_2\text{In}$	$(\text{CH}_3)_2\text{In}$	59 ± 2	$(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}$	83 ± 2
$(\text{CH}_3)_2\text{In}$	$(\text{CH}_3)_2\text{In}$	59 ± 2	$(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$	CH_3-O	60 ± 2
$(\text{CH}_3)_2\text{In}$	$(\text{CH}_3)_2\text{In}$	59 ± 2	$(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}$	70 ± 2
$(\text{CH}_3)_2\text{In}$	$(\text{CH}_3)_2\text{In}$	59 ± 2	$(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}$	48 ± 2

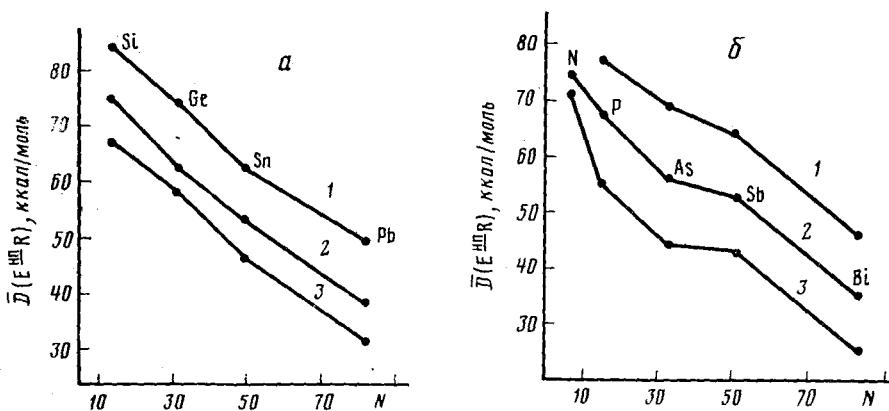


Рис. 2

Рис. 2. Изменение средней энергии диссоциации связей элемент — радикал, образуемых непереходными элементами IV группы в соединениях $E^{n\pi}R_4$ (а) и элементами V группы в соединениях $E^{n\pi}R_3$ (б), с ростом атомного номера элемента; R: 1 — C_6H_5 , 2 — CH_3 , 3 — C_2H_5

Рис. 3. Изменение средней энергии диссоциации связей элемент — радикал, образуемых непереходными элементами VI группы в соединениях $E^{n\pi}R_2$, с ростом атомного номера элемента; R: 1 — C_2H_5 , 2 — C_6H_5

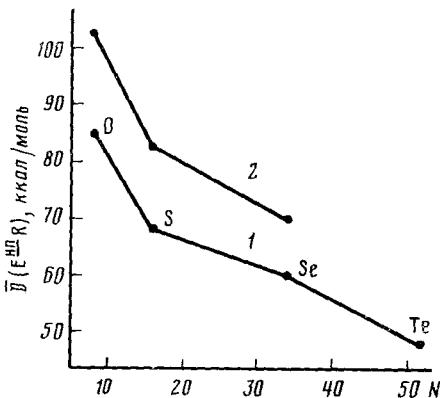


Рис. 3

(табл. 6). Это соответствует равенству, в пределах ошибок определения, длии связей $E-R$ в указанных соединениях ER_4 и $(ER_3)_2$ с одинаковыми E и $R^{256-259}$.

Величины $\bar{D}(E-R)$ в соединениях вида $(ER_3)_2$ вычислены по уравнению

$$\bar{D}(E-R) = \frac{1}{6} \{6\Delta H_f^0(R(r)) + \Delta H_f^0(E_2(r)) - \Delta H_f^0[(ER_3)_2(r)]\}.$$

Если, учитывая близость значений, найденных для $\bar{D}(E-R)$ в ER_4 и в $(ER_3)_2$, допустить, что $\bar{D}(E-E)$ в соответствующих газовых молекулах E_2 и $(ER_3)_2$ также близки, то для соединений $(ER_3)_2$ получим: $\bar{D}(Si-Si) \approx 74$, $\bar{D}(Ge-Ge) \approx 66$ и $\bar{D}(Sn-Sn) \approx 45$ ккал/моль.

К сожалению, отсутствуют термохимические данные о прочности связей, образуемых непереходными элементами с переходными. Массспектрометрическое исследование ²⁶⁰ соединений $(C_5H_5)(CO)_3E^1E^2(CH_3)_3$, где $E^1=Cr$, Mo или W , а $E^2=Ge$ или Sn , привело к следующим результатам:

Связь	Cr-Ge	Mo-Ge	W-Ge	Cr-Sn	Mo-Sn	W-Sn
D , ккал/моль	46,8	60,0	64,8	53,5	71,0	75,6

Таким образом, $\bar{D}(E^1-E^2)$ возрастает с ростом атомного номера как переходного, так и непереходного элемента вдоль групп периодической

системы. В этом случае проявляется характерная для образуемых переходными металлами связей закономерность, подробно рассмотренная нами в обзораах^{254, 255}.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. D. Cox, G. A. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Acad. Press, London — N. Y., 1970.
2. Д. Сталь, Э. Вестрам, Г. Зинке, *Химическая термодинамика органических соединений*, «Мир», М., 1971.
3. M. Berthelot, *Compt. rend.*, **129**, 918 (1899).
4. L. H. Long, R. G. W. Norrish, *Phil. Trans. Roy. Soc., A*, **241**, 587 (1949).
5. D. W. Scott, W. D. Good, G. Waddington, *J. Phys. Chem.*, **60**, 1090 (1956).
6. W. D. Good, D. W. Scott, J. L. Lacina, J. P. McCullough, *Там же*, **63**, 1139 (1959).
7. W. D. Good, J. L. Lacina, B. L. De Prater, J. P. McCullough, *Там же*, **68**, 579 (1964).
8. W. D. Good, M. Mansson, *Там же*, **70**, 97 (1966).
9. N. K. Smith, W. D. Good, *J. Chem. Eng. Data*, **12**, 570 (1967).
10. D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, J. Halow, S. M. Baidley, R. H. Schumm, *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*, Nat. Bur. Stand., Washington, Technical Note 270-1 (1965); Technical Note 270-2 (1967); Technical Note 270-4 (1969); Technical Note 270-5 (1971).
11. Термические константы веществ. Справочник, Изд-во АН СССР, М., вып. 1, 1965; вып. 2, 1966; вып. 3, 1968; вып. 4, 1970; вып. 5, 1971; вып. 6, 1972; вып. 7, 1974; вып. 8, 1978.
12. Л. В. Гурвич, Г. В. Каракаевцев, В. Н. Кондратьев, Ю. А. Лебедев, В. А. Медведев, В. К. Потапов, Ю. С. Ходеев, *Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону*, «Наука», М., 1974.
13. J. A. Kerr, *Chem. Rev.*, **66**, 465 (1966).
14. P. Gray, A. Williams, *Там же*, **59**, 239 (1959).
15. T. Holm, *J. Organomet. Chem.*, **77**, 27 (1974).
16. Ю. А. Лебедев, Е. А. Мирошниченко, А. М. Чайкин, *ДАН СССР*, **145**, 1288 (1962).
17. P. A. Fowell, C. T. Mortimer, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 3793.
18. R. Juza, E. Hullenbrand, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **273**, 297 (1953).
19. J. M. Blanchard, R. D. Joly, J. M. Lettoff, G. Perachon, J. Thourey, *J. chim. phys. et phys.-chim. biol.*, **71**, 472 (1974).
20. J. Bousquet, J. M. Blanchard, R. D. Joly, J. M. Lettoff, G. Perachon, J. Thourey, *Bull. soc. chim. France*, **3**, 478 (1975).
21. А. М. Чайкин, *Ж. физ. химии*, **36**, 130 (1962).
22. J. Berkowitz, D. Bafus, T. L. Brown, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1380 (1961).
23. R. West, W. Glaze, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3580 (1961).
24. M. Weiner, G. Vogel, R. West, *Inorg. Chem.*, **1**, 654 (1962).
25. F. Glockling, R. J. Morrison, J. W. Wilson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1973**, 94.
26. R. J. Irving, M. A. V. Ribeiro da Silva, *Там же*, **1977**, 413.
27. H. S. Hull, A. F. Reid, A. G. Turnbull, *Inorg. Chem.*, **6**, 805 (1967).
28. В. Г. Генчель, Е. В. Евстигнеева, Н. В. Петрова, *Ж. физ. химии*, **50**, 1909 (1976).
29. W. Kakolowicz, E. Giera, *Quatrieme Conference Internationale de Thermodynamique Chimique, Montpellier (France)*, **1**, 73, (1975).
30. A. S. Carson, K. Hartley, H. A. Skinner, *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 1159 (1949).
31. W. F. Lautsch, *Chem. Techn. (Berlin)*, **10**, 419 (1958).
32. W. F. Lautsch, P. Erzberger, A. Tröber, *Wiss. Z. Techn. Hochschule Chem. Leuna — Merserburg*, **1**, 31 (1958).
33. W. F. Lautsch, A. Tröber, W. Zimmer, L. Mehner, W. Linck, H. M. Lehmann, H. Brandenburger, H. Körner, H. J. Metzschker, K. Wagner, R. Kaden, *Z. Chem.*, **3**, 415 (1963).
34. A. S. Carson, K. Hartley, H. A. Skinner, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A**, **195**, 500 (1949).
35. K. Hartley, H. O. Pritchard, H. A. Skinner, *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 1019 (1950).
36. A. S. Carson, E. M. Carson, B. Wilmshurst, *Nature*, **170**, 320 (1952).
37. K. Hartley, H. Pritchard, H. A. Skinner, *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 254 (1951).
38. W. J. Jones, D. P. Evans, T. Gulwell, D. C. Griffiths, *J. Chem. Soc.*, **1935**, 39.
39. C. T. Mortimer, H. O. Pritchard, H. A. Skinner, *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 220 (1952).
40. C. L. Chernick, H. A. Skinner, J. Wadsö, *Там же*, **52**, 1088 (1956).
41. D. M. Fairbrother, H. A. Skinner, *Там же*, **52**, 956 (1956).
42. A. S. Carson, B. Wilmshurst, *J. Chem. Thermodyn.*, **3**, 251 (1971).
43. В. Ф. Куприянов, В. Н. Алясов, В. Г. Цветков, М. С. Шейман, В. И. Бузулуков, В. П. Масленников, Ю. А. Александров, *Труды по химии и хим. технологиям (Горький)*, **1974**, вып. 1, стр. 80.

44. H. A. Skinner, *Adv. Organomet. Chem.*, 2, 49 (1964).
45. A. S. Carson, H. A. Skinner, *Nature*, 165, 484 (1950).
46. T. Holm, *J. Organomet. Chem.*, 56, 87 (1973).
47. W. H. Johnson, M. V. Kilday, E. J. Prosen, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 65A, 215 (1961).
48. L. Rosenblum, *J. Org. Chem.*, 25, 1652 (1960).
49. A. E. Pope, H. A. Skinner, *J. Chem. Soc.*, 1963, 3704.
50. Г. Л. Гальченко, Р. М. Варущенко, *Ж. физ. химии*, 37, 2513 (1963).
51. S. Tannenbaum, P. E. Schaeffer, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 1385 (1955).
52. Г. Л. Гальченко, Н. С. Заугольникова, С. М. Скуратов, Л. С. Васильев, Ю. Н. Бубнов, Б. М. Михайлов, *ДАН СССР*, 169, 587 (1966).
53. Г. Л. Гальченко, Н. С. Заугольникова, *Ж. физ. химии*, 41, 1018 (1967).
54. E. A. Hasleley, A. B. Garrett, H. H. Sisler, *J. Phys. Chem.*, 60, 1136 (1956).
55. J. E. Bennet, H. A. Skinner, *J. Chem. Soc.*, 1961, 2472.
56. Г. Л. Гальченко, Н. С. Заугольникова, *Ж. физ. химии*, 41, 2181 (1967).
57. A. Finch, P. J. Gardner, E. J. Pearn, G. B. Watts, *Trans. Faraday Soc.*, 63, 1880 (1967).
58. W. J. Cooper, J. E. Masi, *J. Phys. Chem.*, 64, 682 (1960).
59. T. Charnley, H. A. Skinner, N. B. Smith, *J. Chem. Soc.*, 1952, 2288.
60. Г. Л. Гальченко, Н. С. Заугольникова, С. М. Скуратов, Л. С. Васильев, А. Я. Безменов, Б. М. Михайлов, *ДАН СССР*, 166, 103 (1966).
61. Г. Л. Гальченко, Н. С. Заугольникова, С. М. Скуратов, А. Я. Безменов, Л. С. Васильев, Ю. Н. Бубнов, Б. М. Михайлов, *Ж. физ. химии*, 41, 3034 (1967).
62. J. E. Bennet, H. A. Skinner, *J. Chem. Soc.*, 1962, 2150.
63. Г. Л. Гальченко, Р. М. Варущенко, Ю. Н. Бубнов, Б. М. Михайлов, *Ж. общ. химии*, 32, 284 (1962).
64. Г. Л. Гальченко, М. М. Аммар, С. М. Скуратов, Ю. Н. Бубнов, Б. М. Михайлов, *Вестник МГУ, сер. хим.*, 1965, № 2, 3.
65. Г. Л. Гальченко, Р. М. Варущенко, Ю. Н. Бубнов, Б. М. Михайлов, *Ж. общ. химии*, 32, 2405 (1962).
66. J. T. F. Fenwick, J. W. Wilson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 13, 1324 (1972).
67. J. W. Wilson, J. T. F. Fenwick, *J. Chem. Thermodyn.*, 5, 341 (1973).
68. H. A. Skinner, T. F. S. Tees, *J. Chem. Soc.*, 1953, 3378.
69. A. Finch, P. J. Gardner, *Trans. Faraday Soc.*, 62, 3314 (1966).
70. A. Finch, P. J. Gardner, G. B. Watts, *Chem. Commun.*, 1967, 1054.
71. A. Finch, P. J. Gardner, N. Hill, K. Hussian, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1973, 2543.
72. H. A. Skinner, N. B. Smith, *J. Chem. Soc.*, 1954, 3930.
73. H. A. Skinner, N. B. Smith, *Там же*, 1953, 4025.
74. Г. Л. Гальченко, Е. П. Брыкина, Л. И. Чиркова, Л. С. Васильев, Б. М. Михайлов, *Ж. физ. химии*, 47, 1606 (1973).
75. Г. Л. Гальченко, Е. П. Брыкина, В. К. Павлович, Ю. Н. Бубнов, Б. М. Михайлов, *ДАН СССР*, 43, 2034 (1969).
76. Г. Л. Гальченко, М. М. Аммар, С. М. Скуратов, Ю. Н. Бубнов, Б. М. Михайлов, *Вестник МГУ, сер. хим.*, 1965, № 3, 10.
77. Г. Л. Гальченко, Е. П. Брыкина, Л. И. Чиркова, В. К. Павлович, Н. Н. Щеглова, *В Всесоюзн. конф. по калориметрии, Тезисы докл.*, М., 1971, стр. 121.
78. Г. Л. Гальченко, Е. П. Брыкина, Н. Н. Щеглова, Л. С. Васильев, Б. М. Михайлов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1973, 200.
79. Г. Л. Гальченко, Нгуен Зань Ни, Е. П. Брыкина, О. Г. Болдырева, В. А. Дорохов, Б. М. Михайлов, *Труды по химии и хим. технологии (Горький)*, 1975, вып. 4, стр. 17.
80. Нгуен Зань Ни, Канд. дисс., МГУ, М., 1977.
81. R. E. McCoy, S. H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 2061 (1956).
82. Е. П. Кирпичев, Ю. И. Рубцов, Л. В. Титов, М. Д. Левичева, *Ж. неорган. химии*, 16, 56 (1971).
83. Е. П. Кирпичев, Ю. И. Рубцов, Т. В. Сорокина, Л. В. Титов, Л. А. Гаврилова, *Ж. физ. химии*, 48, 2097 (1974).
84. Е. П. Кирпичев, Ю. И. Рубцов, Т. В. Сорокина, Л. В. Титов, С. Б. Психа, *VII Всесоюзн. конф. по калориметрии, Тезисы докл.*, М., 1977, стр. 111.
85. Г. Л. Гальченко, Е. П. Брыкина, Р. М. Варущенко, Л. С. Васильев, Б. М. Михайлов, *Ж. физ. химии*, 47, 1609 (1973).
86. H. A. Skinner, N. B. Smith, *J. Chem. Soc.*, 1954, 2324.
87. A. Finch, P. J. Gardner, G. B. Watts, *Trans. Faraday Soc.*, 63, 1603 (1967).
88. A. Finch, P. J. Gardner, E. J. Pearn, *Там же*, 62, 1072 (1966).
89. A. Finch, P. J. Gardner, *J. Chem. Soc.*, 1964, 2985.
90. Г. Л. Гальченко, Нгуен Зань Ни, Е. П. Брыкина, О. Г. Болдырева, В. А. Дорохов, Б. М. Михайлов, *Вестник МГУ, сер. хим.*, 1977, № 4, 404.

91. Г. Л. Гальченко, Л. Н. Мартыновская, В. И. Станко, ДАН СССР, 186, 1328 (1969).
92. Г. Л. Гальченко, Л. Н. Мартыновская, В. И. Станко, Ж. общ. химии, 40, 2410 (1970).
93. В. И. Пепекин, Ю. Н. Матюшин, В. Н. Калинин, Ю. А. Лебедев, Л. И. Захаркин, А. Я. Апин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 268.
94. В. К. Павлович, Канд. дисс., МГУ, М., 1978.
95. Г. Л. Гальченко, Л. В. Кулакова, В. Н. Сирятская, А. Ф. Жигач, Вестник МГУ, сер. хим., 1969, № 6, 3.
96. Г. Л. Гальченко, Л. Н. Мартыновская, В. И. Станко, Ю. В. Гольтяпин, ДАН СССР, 188, 587 (1969).
97. Г. Л. Гальченко, Л. Н. Мартыновская, В. И. Станко, Ж. общ. химии, 40, 2415 (1970).
98. Г. Л. Гальченко, В. К. Павлович, Л. М. Ковба, В. И. Станко, Ю. В. Гольтяпин, А. И. Климова, Ю. А. Лебедев, Е. А. Мирошниченко, Труды по химии и хим. технологии (Горький), 1974, вып. 1, стр. 3.
99. Г. Л. Гальченко, Л. Н. Мартыновская, В. И. Станко, Ю. В. Гольтяпин, Ж. общ. химии, 41, 141 (1971).
100. Г. Л. Гальченко, В. К. Павлович, Ю. В. Гольтяпин, В. И. Станко, Труды по химии и хим. технологии (Горький), 1975, вып. 4, стр. 12.
101. Г. Л. Гальченко, В. К. Павлович, Ю. В. Гольтяпин, В. И. Станко, ДАН СССР, 216, 561 (1974).
102. Г. Л. Гальченко, Л. Н. Мартыновская, В. И. Станко, А. И. Климова, Там же, 193, 341 (1970).
103. Г. Л. Гальченко, В. К. Павлович, Р. М. Варущенко, А. И. Дружинина, В. Н. Сирятская, А. Ф. Жигач, Там же, 238, 865 (1978).
104. B. C. Smith, L. Thakur, M. A. Waslef, J. Chem. Soc., A, 1967, 1616.
105. B. C. Smith, L. Thakur, M. A. Waslef, Canad. J. Chem., 48, 1936 (1970).
106. C. T. Mortimer, P. W. Sellers, J. Chem. Soc., 1963, 1978.
107. A. Tröber, C. Stricker, Wiss. Z. Techn. Hochschule Chem. Leuna — Merserberg, 8, 34 (1966).
108. Ю. Х. Шаулов, Г. О. Шмырева, В. С. Тубянская, Ж. физ. химии, 39, 105 (1965).
109. V. Fic, Chem. prámysl., 16, 607 (1966).
110. Г. О. Шмырева, Г. Б. Сахаровская, А. Ф. Попов, И. Н. Корнеев, А. А. Смолянинова, Ж. физ. химии, 45, 467 (1971).
111. Ю. Х. Шаулов, В. С. Тубянская, Е. В. Евстигнеева, Г. О. Шмырева, Там же, 38, 1779 (1964).
112. Г. О. Шмырева, Р. М. Голосова, Г. Б. Сахаровская, А. Ф. Попов, И. Н. Корнеев, Там же, 48, 770 (1974).
113. J. W. Wilson, J. Chem. Soc., A, 1971, 981.
114. Y. Kawasaki, T. Tanaka, R. Okawara, Technol. Reports Osaka Univ., 13, 537 (1963).
115. J. O. Hill, R. J. Irving, J. Chem. Soc., A, 1966, 971.
116. R. J. Irving, M. A. Ribero da Silva, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, 1257.
117. K. J. Cavell, G. Pitcher, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 10, 1590 (1977).
118. R. J. Irving, M. A. V. Ribero da Silva, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1976, 1940.
119. Ю. Х. Шаулов, Г. О. Шмырева, Ж. физ. химии, 42, 1916 (1968).
120. M. B. Smith, J. Organomet. Chem., 76, 171 (1974).
121. L. H. Long, J. F. Sackman, Trans. Faraday Soc., 54, 1797 (1958).
122. P. A. Fowell, C. T. Mortimer, J. Chem. Soc., 1958, 3734.
123. Ю. Х. Шаулов, В. Г. Генчель, Р. М. Айзатуллова, Г. С. Песоцкий, Ж. физ. химии, 46, 2379 (1972).
124. Г. М. Кольякова, И. Б. Рабинович, Е. Н. Зорина, ДАН СССР, 209, 616 (1973).
125. R. J. Irving, G. W. Walter, J. Chem. Soc., A, 1969, 2690.
126. W. D. Clark, S. J. W. Price, Canad. J. Chem., 46, 1683 (1968).
127. H. Hull, A. G. Turnbull, Inorg. Chem., 6, 2020 (1967).
128. Г. Л. Гальченко, Докт. дисс., МГУ, М., 1972.
129. S. Pawlenko, Chem. Ber., 100, 3591 (1967).
130. S. Pawlenko, Там же, 102, 1937 (1969).
131. S. Tannenbaum, S. Kaye, G. F. Lewenz, J. Am. Chem. Soc., 75, 3753 (1953).
132. W. V. Steele, J. Chem. Thermodyn., 10, 445 (1978).
133. Г. Г. Нуруллаев, Канд. дисс., Институт физики АН АзССР, Баку, 1975.
134. В. И. Тельной, Г. М. Кольякова, И. Б. Рабинович, Н. С. Вязанкин, ДАН СССР, 185, 374 (1969).
135. В. И. Тельной, И. Б. Рабинович, Г. А. Разуваев, Там же, 159, 1106 (1964).
136. В. И. Тельной, И. Б. Рабинович, Ж. физ. химии, 40, 1556 (1966).
137. B. S. Iseard, J. B. Pedley, J. A. Trevorton, J. Chem. Soc., A, 19, 3095 (1971).
138. K. H. Birr, Z. anorg. allg. Chem., 315, 175 (1962).
139. В. И. Тельной, И. Б. Рабинович, Ж. физ. химии, 39, 2314 (1965).

140. S. N. Hajiev, H. G. Nurullaev, L. N. Martynovskaya, A. M. Mosin, Quatrième Conference Internationale de Thermodynamique Chimique, Montpellier (France), 1, 229 (1975).
141. С. Н. Гаджиев, В. А. Ключников, Г. А. Лобанов, К. К. Керимов, А. Г. Кузнецова, Л. Н. Мартыновская, VII Всесоюз. конф. по калориметрии, Тезисы докл., М., 1977, стр. 114.
142. K. H. Birr, C. Sarafidis, Z. anorg. allg. Chem., 311, 97 (1961).
143. Г. М. Колъякова, И. Б. Рабинович, Н. С. Вязанкин, Е. Н. Гладышев, ДАН СССР, 204, 356 (1972).
144. J. C. Baldwin, M. F. Lappert, J. B. Pedley, J. A. Treverton, J. Chem. Soc., A, 1967, 1980.
145. J. C. Baldwin, M. F. Lappert, J. B. Pedley, J. S. Poland, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, 1943.
146. P. Sellers, Quatrième Conference Internationale de Thermodynamique Chimique, 1, 237 (1975).
147. T. Tanaka, U. Takahashi, R. Okawara, T. Watase, J. Chem. Phys., 19, 1330 (1951).
148. T. Tanaka, U. Takahashi, R. Okawara, T. Watase, Там же, 22, 957 (1954).
149. T. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Japan, 28, 15 (1955).
150. Е. Г. Кипарисова, И. Б. Рабинович, Ю. А. Александров, ДАН СССР, 200, 1116 (1971).
151. В. Г. Генчель, Т. Л. Краснова, А. М. Мосин, Е. А. Чернышев, Ж. общ. химии, 30, 1742 (1970).
152. H. Reuther, Chem. Techn. (Berlin), 2, 331 (1950).
153. T. Tanaka, Bull. Chem. Soc., Japan, 32, 1258 (1959).
154. T. Tanaka, T. Watase, J. Chem. Phys., 22, 1268 (1954).
155. С. Н. Гаджиев, ДАН АзССР, 22, 27 (1966).
156. С. Н. Гаджиев, Докт. дисс., Институт физики АН АзССР, Баку, 1972.
157. Ю. Б. Наджафов, Ю. Х. Шаулов, Ж. физ. химии, 38, 2975 (1964).
158. В. Г. Генчель, А. М. Мосин, Ю. Х. Шаулов, Там же, 43, 967 (1969).
159. T. Flicroft, H. A. Skinner, J. Chem. Soc., 1956, 3355.
160. Ю. Б. Наджафов, В. Б. Лосев, Ю. Х. Шаулов, Ж. физ. химии, 46, 1835 (1972).
161. R. Thompson, J. Chem. Soc., 1953, 1908.
162. В. Г. Генчель, Н. В. Демидова, Н. С. Наметкин, Л. Б. Гусельников, Э. А. Волнина, Е. Н. Бурдасов, В. М. Вдовин, Изв. АН СССР, сер. хим., 10, 2337 (1976).
163. С. П. Гаджиев, М. Я. Агарунов, Ю. Р. Нагдалиева, Т. Х. Азизов, В. Н. Чеботарев, Ф. А. Намазов, Изв. АН АзССР, 3, 57 (1966).
164. S. N. Hajiev, M. J. Agaripov, J. Organomet. Chem., 22, 305 (1970).
165. М. Я. Агарунов, С. Н. Гаджиев, ДАН СССР, 185, 577 (1969).
166. S. N. Hajiev, M. J. Agaripov, J. Organomet. Chem., 11, 415 (1968).
167. M. A. Ring, H. R. O. Neal, A. H. Kadhim, F. Jarpe, Там же, 5, 124 (1966).
168. A. E. Beezter, C. T. Mortimer, J. Chem. Soc., A, 1966, 514.
169. С. Н. Гаджиев, М. Я. Агарунов, Ж. физ. химии, 39, 239 (1965).
170. A. P. Claydon, C. T. Mortimer, J. Chem. Soc., 1962, 3212.
171. Г. М. Колъякова, И. Б. Рабинович, Н. С. Вязанкин, ДАН СССР, 200, 111 (1971).
172. Ю. Х. Шаулов, Ю. Б. Наджафов, К. И. Севастьянова, Ж. общ. химии, 36, 697 (1966).
173. Ю. Б. Наджафов, В. Б. Лосев, Ю. Х. Шаулов, Ж. физ. химии, 39, 1220 (1965).
174. Б. В. Лебедев, Л. Я. Цветкова, Е. Г. Кипарисова, В. Н. Перченко, Г. А. Сытов, И. Б. Рабинович, Высокомолек. соед., 17A, 626 (1975).
175. S. O. Adeosun, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 12, 301 (1976).
176. Ю. Б. Наджафов, Ю. Х. Шаулов, Пласт. массы, 1965, № 3, 16.
177. В. Г. Генчель, Н. В. Демидова, Е. Н. Бурдасов, Э. А. Волнина, Л. Е. Гусельников, II Всесоюз. конф. по термодинамике органических соединений, Тезисы докл., Горький, 1976, стр. 7.
178. T. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 282 (1960).
179. T. Tanaka, Technol. Repts. Osaka Univ., 8, 437 (1958).
180. Р. М. Айзатуллова, В. Г. Генчель, VI Всесоюз. конф. по калориметрии, Тезисы докл., Тбилиси, 1973, стр. 133.
181. С. Н. Гаджиев, Г. Г. Нуруллаев, А. Г. Кузнецова, К. А. Карапарли, Там же, стр. 155.
182. Г. Г. Нуруллаев, С. Н. Гаджиев, Азерб. хим. ж., 1975, № 2, 28.
183. Ю. Х. Шаулов, А. К. Федоров, В. Г. Генчель, Ж. физ. химии, 43, 1336 (1969).
184. И. Б. Рабинович, В. И. Тельной, Н. В. Калякин, Г. А. Разуваев, ДАН СССР, 149, 324 (1963).
185. A. E. Pope, H. A. Skinner, Trans. Faraday Soc., 60, 1404 (1964).
186. J. L. Bills, F. A. Cotton, J. Phys. Chem., 68, 806 (1964).
187. Ю. Х. Шаулов, Е. М. Выгодская, А. К. Федоров, Ж. физ. химии, 44, 268 (1970).
188. Б. В. Лебедев, В. И. Милов, Л. Я. Цветкова, Н. К. Лебедев, Е. Г. Кипарисова, А. А. Евстропов, Там же, 49, 1592 (1975).

189. Ю. Х. Шаулов, А. К. Федоров, В. Г. Генчель, Там же, 44, 262 (1970).
 190. G. P. Adams, A. S. Carson, P. G. Laye, Trans. Faraday Soc., 65, 113 (1969).
 191. A. S. Kana'an, J. Chem. Thermodynamics, 6, 191 (1974).
 192. A. S. Carson, E. M. Carson, P. G. Laye, J. A. Spencer, W. V. Steele, Trans. Faraday Soc., 66, 2459 (1970).
 193. W. V. Steele, Ann. Reports Progress Chem., 71, 103 (1974).
 194. K. H. Birr, D. Kräft, Z. anorg. allg. Chem., 311, 235 (1961).
 195. Б. В. Лебедев, В. И. Милов, Е. Г. Кипарисова, А. М. Сладков, Л. К. Лунева, Ж. физ. химии, 49, 2716 (1975).
 196. Ю. Х. Шаулов, А. К. Федоров, Г. Я. Зуева, П. В. Борисюк, В. Г. Генчель, Там же, 44, 2081 (1970).
 197. Е. А. Волчкова, Д. Д. Смольянинова, В. Г. Генчель, И. Л. Лопаткина, Ю. Х. Шаулов, Там же, 46, 1837 (1972).
 198. В. Г. Генчель, А. И. Топоркова, Ю. Х. Шаулов, Д. Д. Смольянинова, Там же, 48, 1837 (1974).
 199. W. F. Lautsch, A. Trober, W. Zimmer, L. Mehner, W. Linck, H. M. Lehmann, H. Brandenburger, H. Korner, H. J. Metzschker, K. Wagner, R. Kaden, Z. Chem., 4, 441 (1964).
 200. E. R. Lippincot, M. C. Tobin, J. Am. Chem. Soc., 75, 4141 (1953).
 201. C. R. Dillard, E. H. McNeil, D. E. Simmons, J. B. Yeldell, Там же, 80, 3607 (1958).
 202. А. А. Баландин, Е. И. Клабуновский, М. Г. Козина, О. Д. Ульянова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1, 12 (1958).
 203. J. V. Davies, A. E. Pope, H. A. Skinner, Trans. Faraday Soc., 59, 2233 (1963).
 204. J. B. Pedley, H. A. Skinner, Там же, 55, 544 (1959).
 205. D. J. Coleman, H. A. Skinner, Там же, 62, 1721 (1966).
 206. J. B. Pedley, H. A. Skinner, C. L. Chernick, Там же, 53, 1612 (1957).
 207. И. Б. Рабинович, В. И. Тельной, П. Н. Николаев, Г. А. Разуваев, ДАН СССР, 138, 852 (1961).
 208. W. F. Stack, G. A. Nash, H. A. Skinner, Trans. Faraday Soc., 61, 2122 (1965).
 209. A. E. Pope, H. A. Skinner, Там же, 60, 1402 (1964).
 210. G. Adams, A. S. Carson, P. G. Laye, J. Chem. Thermodyn., 1, 393 (1969).
 211. A. S. Carson, P. G. Laye, J. A. Spencer, W. V. Steele, Там же, 2, 659 (1970).
 212. A. S. Carson, J. Franklin, P. G. Laye, H. Morris, Там же, 7, 763 (1975).
 213. G. A. Nash, H. A. Skinner, W. F. Stack, Trans. Faraday Soc., 61, 640 (1965).
 214. Е. З. Журавлев, В. Д. Селиванов, В. Ф. Герега, Ю. И. Дергунов, Ж. общ. химии, 43, 1095 (1973).
 215. A. S. Carson, P. G. Laye, J. A. Spencer, W. V. Steele, J. Chem. Thermodyn., 4, 783 (1972).
 216. A. S. Kanaan, T. I. Morrison, Там же, 9, 423 (1977).
 217. R. A. Butler, A. S. Carson, P. G. Laye, W. V. Steele, J. Organometal Chem., 24, C11 (1970).
 218. R. A. Butler, A. S. Carson, P. G. Laye, W. V. Steele, J. Chem. Thermodyn., 8, 1153 (1976).
 219. W. V. Steele, J. Chem. Thermodyn., 11, 187 (1979).
 220. L. H. Long, J. F. Sackman, Trans. Faraday Soc., 53, 1606 (1957).
 221. C. L. Chernick, H. A. Skinner, J. Chem. Soc., 1956, 1401.
 222. А. В. Николаев, Ю. А. Афанасьев, А. Д. Старостин, Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, 1968, вып. 6, № 14, 3.
 223. K. H. Birr, Z. anorg. allg. Chem., 306, 21 (1960).
 224. A. F. Bedford, C. T. Mortimer, J. Chem. Soc., 1960, 1622.
 225. C. L. Chernick, H. A. Skinner, C. T. Mortimer, Там же, 1955, 3936.
 226. E. Neale, L. T. D. Williams, V. T. Moores, Там же, 1956, 422.
 227. A. Finch, P. J. Gardner, K. S. Hussain, R. A. Melaugh, J. Chem. Thermodyn., 7, 881 (1975).
 228. E. Neale, L. T. D. Williams, J. Chem. Soc., 1955, 2485.
 229. R. Thompson, Там же, 1952, 3292.
 230. A. P. Claydon, P. A. Fowell, C. T. Mortimer, Там же, 1960, 3284.
 231. G. Geiseler, K. Quitzsch, M. Kockert, Z. Phys. Chem. (Leipzig), 218, 367 (1961).
 232. А. Д. Старостин, А. В. Николаев, Ю. А. Афанасьев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 1303.
 233. A. J. Head, D. Harrop, Quatrieme Conference Internationale de Thermodynamique Chimique, 1, 19 (1975).
 234. А. В. Николаев, Ю. А. Афанасьев, А. Д. Старостин, ДАН СССР, 168, 351 (1966).
 235. P. A. Fowell, C. T. Mortimer, J. Chem. Soc., 1959, 2913.
 236. J. R. Van Wazer, L. Maier, J. Am. Chem. Soc., 86, 811 (1964).
 237. C. N. Chernick, J. B. Pedley, H. A. Skinner, J. Chem. Soc., 1957, 1851.
 238. A. F. Bedford, D. M. Heinekey, I. T. Millar, C. T. Mortimer, Там же, 1962, 2932.
 239. A. F. Bedford, C. T. Mortimer, Там же, 1960, 4649.
 240. H. Fleig, M. Berke-Goehring, Z. anorg. allg. Chem., 376, 215 (1970).

241. F. A. Fowell, C. T. Mortimer, *Chem. Ind.*, 1960, 444.
242. L. H. Long, J. F. Sackman, *Trans. Faraday Soc.*, 52, 1201 (1956).
243. K. H. Birr, *Z. anorg. allg. Chem.*, 311, 92 (1961).
244. C. T. Mortimer, P. W. Sellers, *J. Chem. Soc.*, 1964, 1965.
245. T. Charnly, C. T. Mortimer, H. A. Skinner, *Там же*, 1953, 1181.
246. L. H. Long, J. F. Sackman, *Trans. Faraday Soc.*, 50, 1177 (1954).
247. L. H. Long, J. F. Sackman, *Там же*, 51, 1062 (1955).
248. В. Г. Цветков, Б. И. Козыркин, *Труды по химии и хим. технологии* (Горький), 1978, вып. 7, стр. 73.
249. C. T. Mortimer, H. A. Skinner, *J. Chem. Soc.*, 1952, 4331.
250. C. T. Mortimer, H. A. Skinner, *Там же*, 1953, 3189.
251. H. Merten, H. Schlüter, *Ber. Deut. chem. Ges.*, 69B, 1364 (1936).
252. D. S. Barnes, C. T. Mortimer, *J. Chem. Thermodyn.*, 5, 371 (1973).
253. И. Б. Рабинович, В. И. Тельной, В. П. Нистратов, *Труды по химии и хим. технологии* (Горький), 1972, вып. 2, стр. 30.
254. В. И. Тельной, И. Б. Рабинович, *Там же*, 1972, вып. 2, стр. 12.
255. В. И. Тельной, И. Б. Рабинович, *Успехи химии*, 46, 1337 (1977).
256. L. O. Brockway, H. O. Jenkins, *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 2036 (1936).
257. L. O. Brockway, N. R. Davidson, *Там же*, 63, 3287 (1941).
258. L. E. Sutton, *Table of Interatomic and Configuration in Molecules and Ions*, The Chemical Society, London, 1958.
259. L. Z. Jensovsky, *Z. Chem.*, 3, 453 (1963).
260. D. I. Gardin, S. A. Keppie, M. F. Lappert, M. R. Litzow, *J. Chem. Soc., A*, 1971, 2262.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского