

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

1974

№ 10

УДК 541.64:547.315.2:546.742

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ  
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА  
В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО НИКЕЛЯ

*C. A. Радзинский, A. P. Шейнкер, F. С. Якушин,  
A. Д. Абкин*

Изучено влияние воды на полимеризацию бутадиена в присутствии хлористого никеля. Показано, что при прогревании гексагидрата хлористого никеля в вакууме при 60–200° в  $\text{NiCl}_2$  остается не менее 0,3 молей воды. Зависимость каталитической активности  $\text{NiCl}_2$  от количества содержащейся в нем воды носит экстремальный характер с максимумом в области 0,5 молей воды. Каталитическая активность  $\text{NiCl}_2$  также зависит и от температуры прогревания катализатора. При одинаковом содержании воды наиболее активным является катализатор, прогретый при 100°. С помощью  $\text{NiCl}_2$ , меченного изотопом  $\text{Cl}^{36}$ , установлено, что при прогревании  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при 60, 100 и 200° наряду с удалением воды происходит и отщепление хлора. Методом ИК-спектроскопии исследовано изменение структуры катализатора в ходе прогрева и полимеризации. Из представленных данных следует, что определяющую роль в создании активной каталитической системы на основе  $\text{NiCl}_2$  играет вода. Высказаны некоторые представления относительно роли воды при полимеризации бутадиена в присутствии хлористого никеля.

Для понимания механизма действия каталитических систем на основе соединений переходных металлов важно изучить влияние воды на кинетику полимеризации и стереоспецифичность действия системы.

В работах [1, 2] показано, что добавление небольших количеств воды в реакционную систему приводит к снижению скорости полимеризации, а в некоторых случаях и к изменению структуры образующегося полимера. При полимеризации бутадиена на катализаторе типа  $\text{CoCl}_2 \cdot \text{R}_2\text{AlCl}$  вода является необходимым компонентом системы, обеспечивающим высокую скорость полимеризации и повышенную стереоспецифичность действия [3, 4]. Положительное влияние воды на каталитическую активность этой системы авторы работы [3] связывают главным образом с воздействием на алюминийорганическую компоненту катализатора.

Известно, что прогретые в вакууме галогениды некоторых переходных металлов способны вызывать стереоспецифическую полимеризацию бутадиена [5, 6].

Данная работа посвящена изучению влияния воды при полимеризации 1,3-бутадиена в присутствии хлористого никеля и выяснению механизма этого процесса.

Экспериментальная часть

Бутадиен (ректификат), содержащий 99,4% основного вещества, переконденсировали в вакууме из ампулы, охлажденной до  $-78^\circ$ , в ампулу, погруженную в жидкий азот. Затем бутадиен выдерживали над этиллитием и после начала полимериза-

ции переконденсировали в ампулу-приемник, снабженную мембраной. Осущенный таким образом бутадиен хранили при  $0-5^\circ$ .

Хлористый никель использовали квалификации ч.д.а. в виде  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Хлористый никель прогревали в вакууме непосредственно в реакционных ампулах (диаметром 8–10 мм) в условиях, полностью исключающих контакт катализатора с воздухом как во время обработки, так и после нее. На приготовленный таким образом катализатор конденсировали при  $-196^\circ$  необходимое количество бутадиена на вакуумной дозировочной установке, после чего ампулу отпаявали от установки и хранили в темноте при  $-78^\circ$ .

Полимеризацию проводили при перемешивании.

Выход полимера определяли гравиметрически после удаления из реакционной смеси непререагированного мономера и доведения полимера до постоянного веса в вакууме.

Строение полимеров определяли методом ИК-спектроскопии на приборе UR-10 в растворе сероуглерода по методике [7]. Исследование структуры катализатора проводили на приборе Perkin – Elmer-621 либо в вакуумной кювете с окнами из KRS-5, либо в кювете с окнами из CsI в суспензии в вазелиновом масле в условиях, исключающих попадание влаги в образец. При работе в вакуумной кювете небольшое количество насыщенного водного раствора хлористого никеля наносили на окошко и высушивали при комнатной температуре. Прогревание образца проводили в вакууме  $10^{-1}-10^{-2}$  тор непосредственно в рабочей кювете.

Количество воды в образцах хлористого никеля определяли по Фишеру, а также по убыли в весе образцов в ходе прогревания.

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$  получали перекристаллизацией из  $\text{D}_2\text{O}$  (98 ат.-% D) хлористого никеля, предварительно обезвоженного тионилхлоридом и прогретого при  $100^\circ$  в течение 2 час.

$\text{NiCl}_2^{38} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  получали взаимодействием оксида никеля (прокаленного при  $150^\circ$  в сушильном шкафу и при  $200^\circ$  в вакууме) с  $\text{HCl}$ , меченной изотопом  $\text{Cl}^{38}$ . К 5 мл 3 н.  $\text{HCl}^{38}$  при сильном перемешивании добавляли оксид никеля небольшими порциями до нейтральной реакции, а затем еще небольшой избыток. Смесь выдерживали в течение суток, после чего фильтровали от нерастворимого избытка оксида никеля. Фильтрат упаривали до получения сухой соли, растворяли при нагревании в небольшом количестве воды и фильтровали. Фильтрат охлаждали льдом, выпавшие кристаллы соли отфильтровывали и сушили на фильтре. Получали соль с удельной активностью  $1320 \pm 40 \text{ имп/сек-мг}$ . Измерение водного раствора соли проводили на установке СБС-1 в спиритуляционном растворе типа ЖС-8.

## Результаты и их обсуждение

Скорость полимеризации бутадиена в присутствии хлористого никеля в значительной степени зависит от условий обработки исходного кристаллогидрата. Из рис. 1 видно, что оптимальной из исследованных температур обработки гексагидрата хлористого никеля является  $100^\circ$ . В работе [6] также наблюдали экстремальный характер зависимости каталитической активности хлористого никеля от температуры прогревания, однако максимум активности соответствовал  $200^\circ$ . Каталитическую активность авторы работы [6] связывают с наличием в катализаторе молекул соли с дефицитом атомов галогена в кристаллической решетке. Вместе с тем можно предполагать, что активность хлористого никеля зависит также от содержания в нем кристаллизационной воды, количество которой определяется температурой и временем прогрева исходного кристаллогидрата. В литературе вопрос о влиянии воды на каталитическую активность хлористого никеля не обсуждался. В связи с этим нам казалось целесообразным проследить влияние остающейся после прогревания кристаллизационной воды на каталитическую активность используемой соли.

Из рис. 2 видно, что основное количество воды ( $\sim 4$  моля) удаляется очень быстро. Оставшиеся 2 молекулы воды связаны гораздо прочнее, и при прогревании в вакууме  $10^{-3}$  тор в течение 4 час. при  $200^\circ$  в хлористом никеле остается  $\sim 4$  вес.-% воды ( $\sim 0,3$  моля). Полностью вода не удаляется даже при прокаливании при  $500^\circ$  в течение 8 час. [8].

При кипячении  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с тионилхлоридом [9] и последующим вакуумированием ( $10^{-4}$  тор) при комнатной температуре в течение 3 суток был получен хлористый никель с содержанием воды  $\sim 0,2$  вес.-%, который не обладал каталитической активностью в полимеризации бутадиен-

на\*. При исследовании его структуры с помощью ИК-спектроскопии было установлено, что в области  $440-490 \text{ см}^{-1}$  имеются интенсивные полосы поглощения, которые полностью исчезают при прогревании соли в вакууме при  $100^\circ$  и выше (рис. 3). Поглощение в указанной области относится к валентным симметричным и асимметричным колебаниям пирамидальной молекулы  $\text{OSCl}_2$  [10]. Отсюда становится ясным, что даже при длительном вакуумировании (в течение 3 суток при  $10^{-4} \text{ тор}$ ) при комнатной температуре весь тионилхлорид из  $\text{NiCl}_2$  полностью не удаляется. Нами показано, что после удаления остатков  $\text{OSCl}_2$  при прогревании в вакууме хлористый никель становится активным в полимеризации бутадиена. Например, прогревание осущенного тионилхлоридом

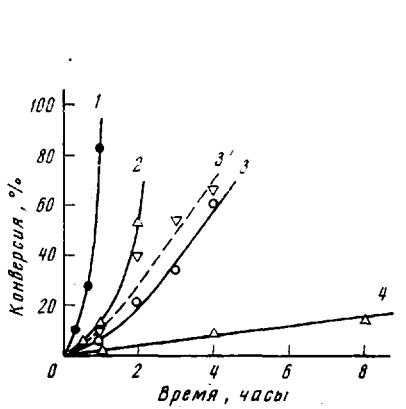


Рис. 1

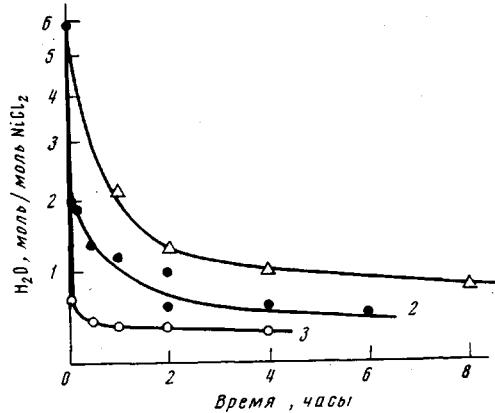


Рис. 2

Рис. 1. Влияние температуры прогревания  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  на кинетику полимеризации бутадиена при времени прогревания 4 (1-4) и 2 часа (3'),  $[\text{NiCl}_2]=5 \text{ мол. \%}$  и температурах  $100^\circ$  (1),  $80^\circ$  (2),  $200^\circ$  (3, 3') и  $60^\circ$  (4); температура полимеризации  $50^\circ$

Рис. 2. Кинетика удаления воды из  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при давлении  $10^{-1}-10^{-2} \text{ тор}$  и температурах  $60^\circ$  (1),  $100^\circ$  (2) и  $200^\circ$  (3)

$\text{NiCl}_2$  при  $100$  и  $200^\circ$  в течение 4 час. приводит к образованию 7,3 и 11,3% полибутиддиена соответственно (количество  $\text{NiCl}_2$  5 мол.%, температура полимеризации  $50^\circ$ , время 4 часа). Если такой хлористый никель тщательно растереть в ступке в условиях, исключающих попадание влаги, то выход полимера возрастает до 18%.

Существенно, что при тех же условиях реакции  $\text{NiCl}_2$ , полученный прогреванием  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при  $100^\circ$  в вакууме и содержащий ~7 вес.% воды, дает значительно больший выход полимера (94%).

Полученные данные убедительно свидетельствуют об исключительном влиянии воды на каталитическую активность хлористого никеля.

Зависимость каталитической активности хлористого никеля от количества содержащейся в нем воды носит экстремальный характер с максимумом в области 0,5 молей воды (~7 вес.%) (рис. 4).

В связи с полученными результатами нами была предпринята попытка исследовать влияние воды на активность предварительно обезвоженного хлористого никеля. Для этого к обработанному тионилхлоридом и активированному при  $100$  и  $200^\circ$  хлористому никелю добавляли небольшие количества воды (от 0,2 до 0,5 молей). Оказалось, что добавление указанных количеств воды «извне» полностью подавляет каталитическую

\* В работе [6] также не наблюдалась полимеризация бутадиена на хлористом никеле, обработанном тионилхлоридом.

активность хлористого никеля. Более того, если взять активный хлористый никель, полученный из гексагидрата прогреванием в вакууме при  $60^{\circ}$ , и подвергнуть его дополнительному прогреванию при  $100^{\circ}$  в запаян-

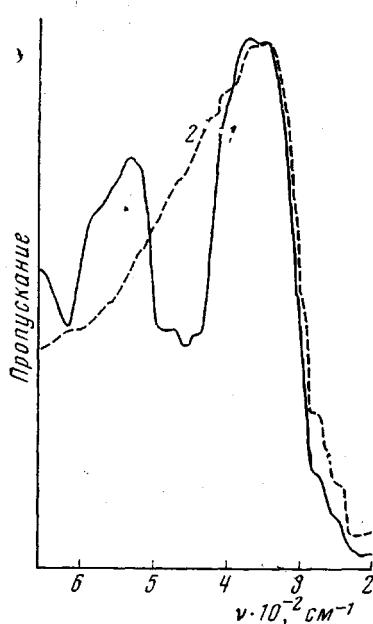


Рис. 3

Рис. 3. ИК-спектры  $\text{NiCl}_2$ , осущененного тионилхлоридом, до (1) и после прогревания (2)

Рис. 4. Зависимость выхода полибутадиена от количества воды в хлористом никеле при температуре прогревания  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  60 (1, 2), 100 (3, 4) и  $200^{\circ}$  (5, 6); время полимеризации 1 (2, 4, 6) и 1,5 часа (1, 3, 5)

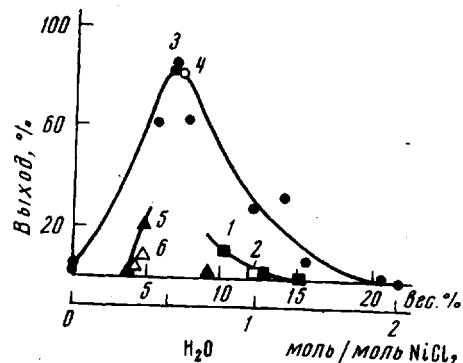


Рис. 4

ной ампуле (т. е. без удаления выделяющейся при этом воды), то он полностью теряет свою активность. Если же прогрев вести при удалении выделяющихся продуктов, то активность катализатора в этих условиях возрастает более чем на порядок. Следует иметь в виду, что при прогревании катализатора в запаянной ампуле на поверхности хлористого никеля должно устанавливаться равновесие между вновь образующимися активными центрами и их гибелю в результате обратной адсорбции молекул воды. То обстоятельство, что активный катализатор, прогретый в запаянной ампуле, не только не приобрел дополнительной активности, но и потерял начальную, свидетельствует о том, что адсорбция молекул воды происходит в первую очередь на активных центрах.

Резюмируя вышеизложенное, следует отметить, что положительное катализитическое влияние оказывает лишь кристаллизационная вода, определенным образом связанная с молекулой хлористого никеля.

На катализическую активность хлористого никеля существенное влияние оказывает также и температура прогревания катализатора (рис. 4). Так, при одинаковом содержании воды наиболее активным оказывается катализатор, прогретый при  $100^{\circ}$  (по сравнению с 60 и  $200^{\circ}$ ).

Представленные результаты, а также данные по влиянию степени измельчения хлористого никеля на его катализическую активность свидетельствуют об исключительном значении структуры поверхности катализатора при полимеризации. Пока полностью не ясен механизм катализитического действия воды, однако уже сейчас можно с уверенностью говорить о существенной роли воды в создании определенной структуры катализатора, активного в полимеризации бутадиена.

С помощью ИК-спектроскопии было исследовано изменение структуры  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в ходе прогревания. Спектр гексагидрата хлористого никеля в области валентных колебаний О—Н состоит из двух основных полос (при  $3400$  и  $3500 \text{ см}^{-1}$ ) приблизительно равной интенсивности.

При прогревании  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в вакууме при  $\sim 100^\circ$  интенсивность обеих полос постепенно уменьшается, причем после 50 мин. прогревания полоса в области  $3400 \text{ cm}^{-1}$  практически полностью исчезает (рис. 5).

Аналогичные изменения спектра наблюдаются при длительной откачке гексагидрата в вакууме при комнатной температуре. В области либра-

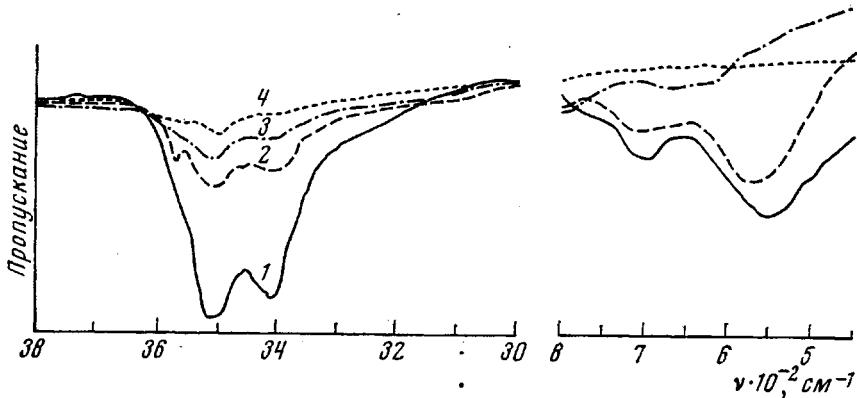


Рис. 5. ИК-спектры  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в области валентных и либрационных колебаний кристаллизационной воды при прогревании в течение 0 (1), 10 (2), 20 (3) и 50 мин. (4)

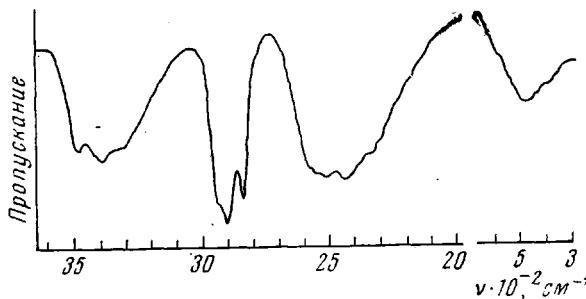


Рис. 6. ИК-спектры гексагидрата хлористого никеля, содержащего дейтерированную воду

ционных колебаний кристаллизационной воды можно также различить две широкие интенсивные полосы с максимумами вблизи  $580$  и  $710 \text{ cm}^{-1}$ . В ходе прогревания интенсивность полосы при  $710 \text{ cm}^{-1}$  уменьшается значительно быстрее, чем полосы при  $580 \text{ cm}^{-1}$ , и при содержании воды 20 вес. % ( $\sim 2$  моля) поглощение в области  $710 \text{ cm}^{-1}$  полностью исчезает, тогда как полоса при  $580 \text{ cm}^{-1}$  еще сохраняется.

Правильность отнесения указанных полос поглощения подтверждается данными ИК-спектроскопии гексагидрата хлористого никеля, содержащего дейтерированную воду (рис. 6).

То обстоятельство, что как валентным, так и деформационным колебаниям молекул воды отвечают по две различных полосы, а также изменение характера спектра в ходе прогревания, позволяют предположить существование в гексагидрате хлористого никеля двух различных групп молекул воды, участвующих в образовании водородной связи. Разрывление связи  $\text{OH}$  за счет участия молекул воды в образовании водородной связи должно приводить к сдвигу полосы валентных колебаний в область низких частот, а для полос либрационных колебаний — в область высоких частот, так как частота либрационных колебаний связанный воды возрастает по мере увеличения прочности связи молекулы воды с окружением [11].

Согласно данным [12], в гексагидрате хлористого никеля 4 молекулы воды образуют вокруг атома никеля слегка искаженный квадрат, перпендикулярно плоскости которого расположены связи Cl–Ni–Cl. Остальные две молекулы воды расположены в зеркальной плоскости и являются относительно свободными, однако играют существенную роль в образовании водородных связей.

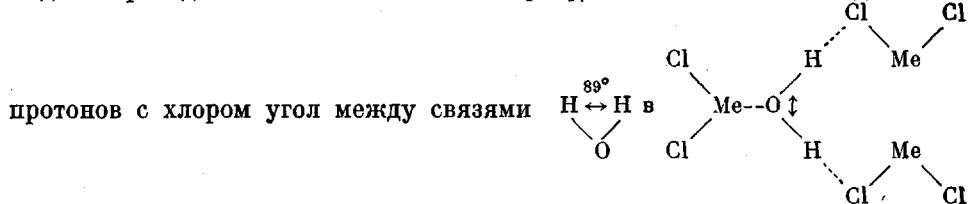
Координированные молекулы воды ближнего гидратного окружения ( $3400$  и  $710\text{ см}^{-1}$ ) за счет их сильной поляризации в поле центрального атома (никеля) образуют прочную водородную связь. Полосы в области  $3500$  и  $580\text{ см}^{-1}$  могут принадлежать внешнесферной воде, образующей слабые водородные связи с водой соседних молекул  $\text{NiCl}_2$ .

В ходе прогревания происходит разрыв водородных связей, выделение воды из кристаллогидрата и, как следствие, перестройка кристаллической решетки. По мере удаления воды с атомом никеля остаются связанными лишь две молекулы воды, образующие более слабые межмолекулярные водородные связи (наличие полос при  $3500$  и  $580\text{ см}^{-1}$ ). В  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , так же как и в дигидрате хлористого кобальта, металл окружен четырьмя атомами хлора и двумя молекулами воды, образующими вместе октаэдр: атомы хлора образуют вокруг никеля квадрат, в то время как две молекулы воды расположены на двух нормалах к плоскости, образованной атомами хлора. Сцепляясь ребрами, октаэдры образуют цепи. В двух свободных вершинах находятся молекулы воды [13]. При дальнейшем прогревании количество связанной воды уменьшается, что приводит к уменьшению интенсивности поглощения наряду с уширением полос.

После прогревания  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в вакууме при  $200^\circ$  в течение 1 часа и более, когда содержание воды в хлористом никеле не превышает 4–5 вес.% ( $\sim 0,3$  моля), в области ниже  $500\text{ см}^{-1}$  становится возможным различить полосы при  $360$  и  $395\text{ см}^{-1}$  и интенсивное поглощение в области  $290$ – $200\text{ см}^{-1}$  (рис. 7). Следует отметить, что имеющиеся в литературе данные по ИК-спектрам солей переходных металлов [14] в основном ограничены областью до  $600\text{ см}^{-1}$ , где различия в природе солей сглаживаются наличием кристаллизационной воды. Те работы, в которых исследовалась область ниже  $600\text{ см}^{-1}$ , посвящены изучению структуры солей в газовой фазе [15], где не может быть учтено существенное влияние связанной воды. Ограниченнное число литературных данных не позволяет однозначно отнести к определенной структуре наблюдаемые ниже  $600\text{ см}^{-1}$  полосы поглощения в спектре  $\text{NiCl}_2$ . Однако, основываясь на результатах работ [16, 17], в которых исследовали ИК-спектры  $\text{CoCl}_2$ , содержащего различные количества кристаллизационной воды и аммиакаты кобальт-хлорида ( $\text{Co}^{3+}$ ), мы можем предположить, что полосы поглощения в области  $360$  и  $395\text{ см}^{-1}$  относятся к колебаниям связи никель – кислород, а в области  $200$ – $290\text{ см}^{-1}$  – к валентным колебаниям связи металла – галоид. Следует отметить, что в ИК-спектре хлористого никеля, полученного кипячением в тионилхлориде и прокаленном также при  $200^\circ$ , поглощения в области  $360$  и  $395\text{ см}^{-1}$  не наблюдается. Не удается наблюдать полосы поглощения в указанной области и при большом содержании воды в хлористом никеле (свыше 7 вес.%). Более того, если образец  $\text{NiCl}_2$ , который имеет полосы поглощения в области  $360$  и  $395\text{ см}^{-1}$ , растереть на воздухе, т. е. в присутствии атмосферной влаги, то эти полосы не проявляются. При содержании воды свыше 20 вес.% в области  $600$ – $200\text{ см}^{-1}$  поглощение воды столь велико, что не удается различить даже полосу, отвечающую связи Ni–Cl.

После полимеризации бутадиена на хлористом никеле, содержащем свыше 10 вес.% воды, в области валентных колебаний OH начинает более резко проявляться полоса поглощения в области  $3500\text{ см}^{-1}$ . Интенсивность этой полосы тем сильнее нарастает, чем больше воды было в хлористом никеле. Из рентгеноструктурных исследований низших гидратов галоге-

нидов переходных металлов известно [14], что за счет взаимодействия



искажен по сравнению с тетраэдрическим углом в  $109^\circ$  в свободной воде. Можно предположить, что в ходе полимеризации молекулы бутадиена вытесняют из ближней координационной сферы воду, которая, переходя в относительно более свободное состояние, образует водородные связи с водой у соседнего атома никеля.

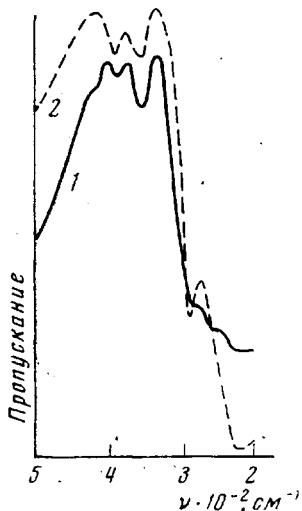


Рис. 7

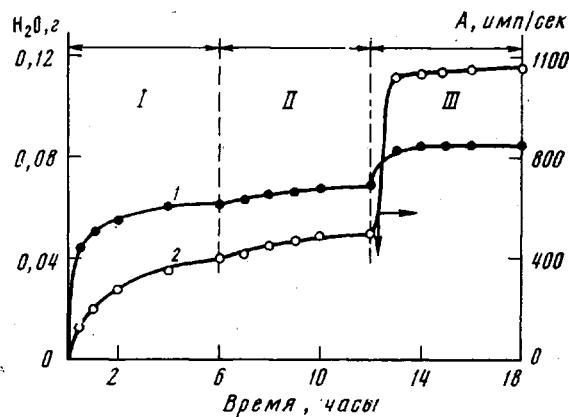


Рис. 8

Рис. 7. ИК-спектры хлористого никеля, полученного при прогревании  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в вакууме при  $200^\circ$  до (1) и после полимеризации (2)

Рис. 8. Кинетика накопления воды (1) и активности  $\text{Cl}^{36}(A)$  (2) в продуктах разложения  $\text{NiCl}_2^{36} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при прогревании при  $60$  (I),  $100$  (II) и  $200^\circ$  (III)

Полученные в работе результаты позволяют развить некоторые представления относительно механизма действия воды при полимеризации бутадиена в присутствии хлористого никеля. По-видимому, удаление кристаллизационной воды из гексагидрата хлористого никеля облегчает подход молекул бутадиена к атому никеля. Кроме того, протоны воды, взаимодействуя с хлором, уменьшают прочность связи  $\text{Ni}-\text{Cl}$ , что в свою очередь будет облегчать координацию молекул бутадиена с никелем. Поэтому существует оптимальная концентрация воды, при которой скорость полимеризации максимальна.

Увеличение поверхности катализатора должно приводить к увеличению мест для координации бутадиена с никелем, а следовательно, и к возрастанию скорости полимеризации, что и наблюдается на опыте.

Тот факт, что активность катализатора при одинаковом содержании воды зависит от температуры прогревания, может указывать на изменение химической структуры катализатора. Действительно, предварительными исследованиями с использованием  $\text{NiCl}_2^{36}$  установлено, что при прогревании  $\text{NiCl}_2^{36} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при  $60$  и  $100^\circ$  наряду с удалением воды происходит

дит и отщепление хлора, причем форма кинетической кривой для отщепления хлора совпадает с кинетической кривой для удаления воды. Эта корреляция нарушается при переходе к 200° (рис. 8). Повышение температуры прогревания до 200° приводит к резкому увеличению скорости удаления хлора, в то время как количество удаляемой воды невелико. Как было указано выше, активность катализатора, прогретого при 200°, ниже, чем катализатора, полученного при более низких температурах. В работе [6] также показано, что с увеличением температуры и времени прогрева катализатора увеличивается количество парамагнитных центров за счет образования  $\text{NiCl}$ , однако скорость полимеризации при этом падает. По-видимому, при прогреве  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  облегчается диссоциация соли по сравнению с безводным  $\text{NiCl}_2$ , что приводит к возможности отрыва хлора при столь низких температурах прогрева. Нельзя исключить также взаимодействие воды с хлористым никелем с образованием  $\text{NiClOH}$ .

На основании полученных данных можно утверждать, что определяющую роль в получении активной катализитической системы на основе  $\text{NiCl}_2$  играет вода.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
4 V 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Пакуро, Е. В. Заболотская, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 185, 1923, 1969.
2. Е. А. Мушина, Т. К. Выдрина, Е. В. Сахарова, В. А. Яковлев, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., 59, 784, 1967.
3. В. Н. Згонник, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кропачев, Н. И. Николаев, Высокомолек. соед., 7, 308, 1965.
4. И. Ю. Кирчевская, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 158, 1116, 1964; 163, 375, 1965.
5. W. S. Anderson, J. Polymer Sci., 5, A-1, 429, 1967.
6. И. Я. Островская, К. Л. Маковецкий, Г. П. Карпачева, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 197, 1344, 1971.
7. Н. В. Козлова, Ф. Ф. Сухов, В. Н. Базов, Заводск. лаб., 31, 968, 1965.
8. M. Nehme, S. I. Teichner, Bull. Soc. Chim. France, 1960, № 2, 389.
9. Inorganic Syntheses, N. Y., v. 5, 153, 1957.
10. G. Allen, C. A. McDowell, J. Chem. Phys., 23, 209, 1955.
11. J. Fujita, N. Nakamoto, M. Kobayashi, J. Amer. Chem. Phys., 78, 3963, 1956.
12. J. Mizuno, J. Phys. Soc. Japan, 16, 1574, 1961.
13. Б. К. Вайнштейн, Докл. АН СССР, 68, 301, 1949.
14. С. Н. Андреева, Т. Г. Баличева, Докл. АН СССР, 148, 86, 1963.
15. S. P. Randall, F. T. Grun, J. L. Margrave, J. Phys. Chem., 63, 758, 1959.
16. J. R. Ferraro, J. Walker, J. Chem. Phys., 42, 1278, 1965.
17. G. W. Watt, D. S. Klett, J. Inorgan. Chem., 3, 782, 1964.