

УДК [543.443+544.18]:546.281

**ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ ОКТАХЛОРТРИСИЛАНА  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$** © 2008 Ю.С. Ежов<sup>1\*</sup>, С.А. Комаров<sup>1</sup>, Е.П. Симоненко<sup>2,3</sup>, В.Г. Севастьянов<sup>2,3</sup><sup>1</sup>Институт теплофизики экстремальных состояний ОИВТ РАН, Термоцентр им. В.П. Глушко, Москва<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва<sup>3</sup>Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

Статья поступила 12 октября 2007 г.

Методами квантовой химии и газовой электронографии при температуре  $303 \pm 2$  К определены параметры геометрической конфигурации октахлортрисилана  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$ . Рассчитана величина барьера внутреннего вращения групп  $\text{SiCl}_3$  относительно связи Si—Si.

**Ключевые слова:** газовая электронография, квантовая химия, октахлортрисилан, строение молекул, внутреннее вращение.

Известно, что в результате термического разложения октахлортрисилана  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$  могут образовываться исключительно летучий тетрахлорид кремния и кремний. Поэтому данное соединение является перспективным предшественником для получения высокотемпературных композитов на основе кремния и карбида кремния [1]. Однако термодинамическое моделирование процессов с участием этого соединения и его гомологов сдерживается отсутствием данных о термодинамических функциях. Для их расчета методами статистической термодинамики необходима информация о строении  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$ , особенно о характеристиках внутреннего вращения трихлорсилильных групп. Структурные параметры свободной молекулы  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$  при температуре  $90^\circ\text{C}$  определены в работе [2], однако это исследование не позволяет извлечь информацию о внутреннем вращении, так как погрешность определения торсионного угла в 7 раз превышает измеренное значение. В литературе имеются значения частот колебательного спектра в жидкой фазе, но при этом отсутствует информация о трех частотах колебаний ниже  $55\text{ см}^{-1}$  [3], связанных с торсионными колебаниями.

Целью настоящей работы является получение полной информации, необходимой для вычисления термодинамических функций октахлортрисилана. Для этого методом газовой электронографии исследовано строение свободной молекулы  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$  и выполнены квантово-химические расчеты как геометрических параметров и частот, так и барьеров внутреннего вращения.

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ И ЧАСТОТ**

Для теоретических расчетов использовали комплекс программ Gaussian-98 [4]. Модель молекулы и нумерация атомов приведены на рис. 1.

Для оценки точности теоретического определения структурных параметров и частот колебаний с анализом внутреннего вращения использовали методы RHF/6-31G(d), RHF/6-311G(d) и V3LYP/6-311G(d). Результаты приведены в табл. 1 и 2. Сравнение теоретических значений, рассчитанных в различных приближениях, с экспериментальными показывает, что:

— теоретические значения межъядерных расстояний завышены на 2—5 пм по сравнению с экспериментальными, что может быть обусловлено колебательными поправками к экспериментальным значениям;

---

\* E-mail: ezhovyns@mail.ru

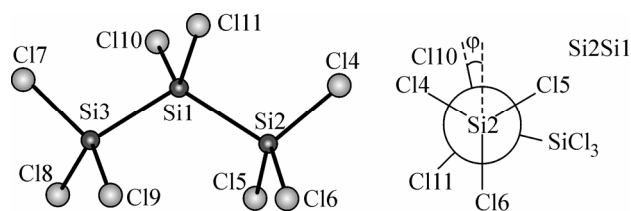


Рис. 1. Модель молекулы октахлортрисилана  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$

Т а б л и ц а 1

Сравнение структурных параметров (расстояния, пм, углы, град.), определенных в результате квантово-химических расчетов и методом ЭГ [2]

Параметр	Экспериментальные данные [2]*	RHF/6-31G(d)	RHF/6-311G(d)	V3LYP/6-311G(d)
$\text{Si}_1\text{—Si}_2$	232,9(7)	236,08	236,41	236,79
$\text{Si}_1\text{—Cl}_{10}$	203,4(22)	205,48	205,17	206,80
$\text{Si}_2\text{—Cl}_5$	—	203,94	203,47	205,50
$\text{Si}_2\text{—Cl}_4$	202,6(7)	204,18	204,71	206,23
$\angle\text{Si}_2\text{Si}_1\text{Si}_3$	118,7(1,6)	116,6	115,8995	115,6355
$\angle\text{Si}_1\text{Si}_2\text{Cl}_4$	—	109,34	109,4171	109,4582
$\angle\text{Si}_1\text{Si}_2\text{Cl}_5$	109,3(0,6)	110,027	110,0165	110,254
$\angle\text{Si}_2\text{Si}_1\text{Cl}_{10}$	107,8(1,7)	107,6	107,8571	107,8534
$\angle\varphi^\circ$ , рад	1,5(9,8)	0,92	0,0002	0,001

\* Температура эксперимента 363 К.

- молекула имеет симметрию  $C_{2v}$  во всех приближениях;
- во всех расчетах группировка  $\text{SiCl}_3$  не соответствует строго симметрии  $C_{3v}$ , при этом углы  $\text{Si}_1\text{Si}_2\text{Cl}_4$  и  $\text{Si}_1\text{Si}_2\text{Cl}_5$  отличаются менее чем на  $0,5^\circ$ , а разница значений  $R(\text{Si}_2\text{Cl}_4)$  и  $R(\text{Si}_2\text{Cl}_5)$  составляет  $\sim 0,5$  пм;
- три минимальные частоты колебательного спектра отличаются на  $2\div 4$   $\text{см}^{-1}$  для разных методов расчета;
- отношение теоретических частот, полученных методом RHF/6-311G(d), к экспериментальным составляет 1,05(3) для валентных частот и 1,20(5) для деформационных частот. Некоторые значения коэффициентов выпадают из этого интервала, что может быть обусловлено тем, что экспериментальные частоты получены для жидкой фазы.

Таким образом, в результате квантово-химических расчетов установлена степень отклонения от симметрии  $C_{3v}$  в группе  $\text{SiCl}_3$ , определена поправка в длинах связей внутри "волчка" и оценены три минимальных частоты колебаний, расположенных ниже  $55$   $\text{см}^{-1}$ .

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для электронографических исследований использовали препарат октахлортрисилана  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$  с содержанием основного компонента 99,9 % (предоставлен ИМОХ РАН). Температура кипения  $T_k = 488(2)$  К. В условиях эксперимента деструкция вещества не происходит. Соединение испарялось из низкотемпературного испарителя через эффузионный канал длиной 8 мм и диаметром 0,5 мм. Интенсивность испарения октахлортрисилана регулировали дросселирующей иглой; давление пара внутри паропровода составляло  $\sim 3$  мм рт. ст. Температуру сопла, равную 303 К, измеряли ХА-ХК термпарой с холодными концами при  $0^\circ\text{C}$ . Дифракционные картины рассеяния быстрых электронов струей пара октахлортрисилана зарегистрированы на установке ЭЛМЭЛГ на фотопластинках типа ДП-СК по методике, описанной ранее [5]. Условия регистрации электронограмм: давление в дифракционной камере  $1,5 \cdot 10^{-3}$  Па, ускоряющее

Т а б л и ц а 2

Частоты (см<sup>-1</sup>) Si<sub>3</sub>Cl<sub>8</sub>, экспериментальные и рассчитанные различными методами

Экспериментальные данные [ 3 ]	RHF/6-31G(d)	RHF/6-311G(d)	B3LYP/6-311G(d)	k*
625	647,9424	637,90	587,54	1,021
617	644,436	632,78	585,99	1,025
615	644,2207	632,73	584,70	1,027
610	643,8041	631,80	581,78	1,035
605	628,1712	616,31	569,25	1,018
594	626,2941	614,02	565,24	1,033
580	617,8559	604,29	560,96	1,041
480	518,7289	510,39	469,71	1,063
404	437,4301	431,30	392,02	1,067
331	351,6763	349,30	317,40	1,055
232	264,5954	265,81	243,20	1,146
212	254,0931	254,66	232,06	1,201
187	233,2546	234,47	212,99	1,254
182	208,4036	211,72	192,32	1,163
178	202,1613	205,67	187,19	1,155
173	196,2471	199,99	181,99	1,156
149	166,7166	168,86	152,72	1,134
135	141,2778	142,41	128,77	1,054
123	131,1433	130,07	117,81	1,057
116	123,8981	124,34	111,33	1,071
85	122,3564	122,36	110,31	1,441
84	91,2716	90,91	79,64	1,082
69	75,7344	76,20	66,85	1,104
55	72,6109	72,52	63,65	1,32
	48,2589	47,83	42,35	
	27,5686	25,83	22,12	
	8,8835	7,19	5,00	

\* k — отношение частот, рассчитанных методом RHF/6-31G(d), к экспериментальным.

напряжение (номинально) 50 и 75 кВ, расстояние "сопло—пластина" 397,5(6) и 400,2(6) мм соответственно, длина волны электрона при ускоряющем напряжении 50 кВ составила 5,024(4) пм и при 75 кВ — 4,050(5) пм (приведены конкретные значения для обработанных электронограмм).

Экспериментальные функции получены оцифровкой сканированного изображения электронограмм. Использовали сканер HP ScanJet 7400C (ХРА). Первичную обработку экспериментальных материалов (поиск центра дифракционной картины, преобразование двумерной интенсивности  $I(x,y)$  в одномерную  $I(s)$ ) проводили по методике, описанной в [ 6, 7 ]. Выделение молекулярной составляющей и определение ее параметров методом МНК выполнено по методике, описанной в [ 8 ]. Экспериментальная функция  $sM(s)$  выделена в интервале  $s = 2,0 \div 22,4 \text{ \AA}^{-1}$  путем деления на экспериментальный фон. Уточнение параметров геометрической конфигурации проводили методом наименьших квадратов с помощью программы KCED [ 9 ]. Использовали функции:  $sM(s)1$ , полученную в интервале  $2,0 \div 16,0 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $sM(s)2$ , полученную в интервале

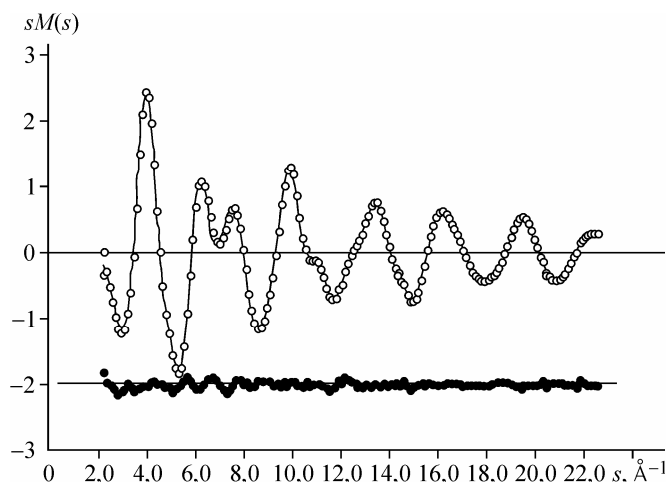


Рис. 2. Экспериментальная (кружки) и теоретическая (сплошная линия) функции  $sM(s)$  и их разность (нижняя) для  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$

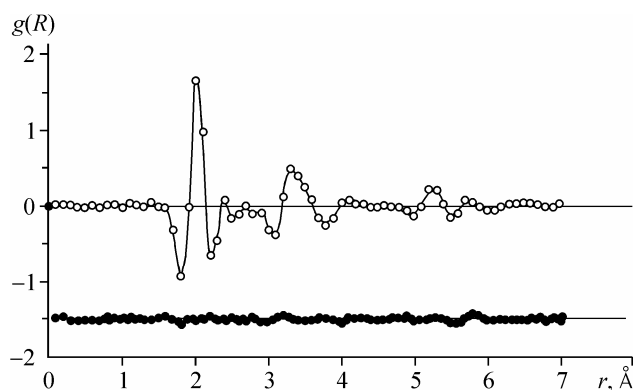


Рис. 3. Экспериментальная (кружки) и теоретическая (сплошная линия) модифицированные функции радиального распределения типа  $g(R)$  и их разность (нижняя) для  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$

$3,0 \div 22,4 \text{ \AA}^{-1}$ , и объединенную функцию, полученную на отрезке  $2,0 \div 22,4 \text{ \AA}^{-1}$ . График объединенной функции приведен на рис. 2. На рис. 3 приведен график модифицированной функции типа  $g(R)$  [10].

Для расчета межъядерных расстояний в качестве независимых структурных параметров выбраны (см. рис. 1):  $R(\text{Si}-\text{Si})$ ,  $R(\text{Si}_2-\text{Cl}_4)$ ,  $R(\text{Si}_1-\text{Cl}_{10})$ ,  $\angle \text{Cl}_{10}\text{Si}_1\text{Cl}_{11}$ ,  $\angle \text{Si}_1\text{Si}_2\text{Cl}_4$ ,  $\angle \text{Si}_3\text{Si}_1\text{Si}_2$  и угол поворота групп  $\text{SiCl}_3$  вокруг связи  $\text{Si}-\text{Si}$  ( $\varphi$ ). При этом учитывали разницу межъядерных расстояний в группе  $\text{SiCl}_3$  путем введения постоянной поправки при расчете  $R(\text{Si}_2-\text{Cl}_4)$ . Величины среднеквадратичных амплитуд принимали равными теоретическим значениям, рассчитанным по частотам, приведенным в первом столбце табл. 2 для  $T_{\text{эксп}} = 303 \text{ K}$ , или варьировали по группам.

В табл. 3 приведены результаты анализа функции, полученной при  $V = 75 \text{ кВ}$ , и объединенной функции. На рис. 2 и 3 сплошной линией показаны теоретические функции, рассчитанные по значениям параметров, соответствующих объединенной функции, и разностные функции. Значения факторов согласования приведены в табл. 3. В той же таблице приведены соответствующие параметры, полученные в работе [2] и рассчитанные теоретически методом RHF/6-311G(d). Наблюдаемая разница в зависимых

Т а б л и ц а 3

Сравнение структурных параметров молекулы октахлортрисилана, полученных методом газовой электронографии и в результате расчетов методом RHF/6-311G(d) (расстояния, пм, углы, рад)

Параметр	Эксперимент (75 кВ)	Эксперимент (объединенная функция)	Эксперимент, (литературные данные [2])	Расчет RHF/6-311G(d)
$R(\text{Si}-\text{Si})$	231,8(4)	232,2(6)	232,9(7)	236,8
$R(\text{Si}_2-\text{Cl}_4)$	202,7(15)	202,5(2)	202,6(7)	205,4
$R(\text{Si}_2-\text{Cl}_5)$	202,6(12)	202,4(2)	—	205,6
$R(\text{Si}_1-\text{Cl}_{10})$	203(1)	203(1)	203,4(22)	206,8
$\text{Si}_2-\text{Si}_1-\text{Si}_3$	2,071(9)	2,071(9)	2,071(28)	2,017
$\angle \text{Cl}-\text{Si}-\text{Cl}$	1,902(25)	1,917(42)	1,907*	1,913
$\angle \text{Si}-\text{Si}-\text{Cl}$	1,925(22)	1,914(9)	1,907(10)	1,909
$\varphi$ , рад	-0,150(12)	-0,133(20)	0,03(0,17)	0,001
$R_f$	0,042	0,059	—	—

\* Рассчитано из данных [2].

межъядерных расстояниях обусловлена различием в значениях независимых параметров. Сравнить полученные значения амплитуд колебаний с имеющимися в литературе не имеет смысла, так как они относятся к разным температурам эксперимента.

Анализ табл. 3 показывает, что экспериментальные данные согласуются друг с другом и подтверждают выводы теоретических расчетов.

### РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ

Квантово-химический расчет барьера внутреннего вращения средствами GAUSSIAN-98 предполагает, что волчок имеет симметрию  $C_{3v}$ . Как следует из значений  $R(\text{SiCl})$  и  $\angle\text{ClSiCl}$  в волчке (см. выше), это предположение для  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$  не выполняется строго. Для определения степени влияния асимметрии на значения  $V_0/RT$  волчков методом MNDO выполнено исследование поверхности потенциальной энергии внутреннего вращения. Полученная поверхность имеет две ложбины, дно которых соответствует сечениям, для которых один из углов фиксирован со значением  $0^\circ$ , а другой изменяется. Эти ложбины разделены хребтами, которые соответствуют условию  $\varphi_1 = \varphi_2$ . На рис. 4 показаны сечения вдоль ложбин и через хребты, а также графики функций, описывающих внутреннее вращение групп, имеющих локальную симметрию  $C_{3v}$ , в соответствии с уравнением:

$$V(\varphi_1, \varphi_2) = 0,5V_0(2 - \cos(3\varphi_1) - \cos(3\varphi_2) + a \sin(|\varphi_1\varphi_2|)). \quad (1)$$

В уравнении (1) используются стандартные обозначения. Параметр  $a$  описывает взаимодействие волчков при вращении [ 11 ].

Найдено, что нижняя кривая на рис. 4 удовлетворительно описывается уравнением (1) с параметрами  $a = 0$ ,  $V(\varphi_1 = 0, \varphi_2 = 1,05 \text{ рад})/V_0 = 1$  (пунктир). Верхняя кривая описывается уравнением с параметрами  $a = 5,3084$ ,  $V(\varphi_1 = \varphi_2 = 1,05 \text{ рад})/V_0 = 4,36$ . Следовательно, функцию внутреннего вращения можно анализировать в приближении  $C_{3v}$ -симметрии волчков и использовать для расчета величин барьеров вращения (ключевое слово в программе GAUSSIAN Freq = HindRot [ 12 ]). Это позволило в рамках одного расчета получить не только значения частот колебательного спектра, но и определить частоты, соответствующие внутреннему вращению, типы волчков, а также вычислить значения барьеров внутреннего вращения. Результаты расчетов по программе GAUSSIAN-98 с учетом внутреннего вращения (Freq = HindRot) методами B3LYP/6-311G(d) и RHF/6-311G(d) представлены в табл. 4.

Из полученных величин видно, что минимальный барьер внутреннего вращения групп  $\text{SiCl}_3$ , рассчитанный методом B3LYP/6-311G(d), почти вдвое меньше, чем рассчитанный методом RHF/6-311G(d). Для второго волчка значение барьера уменьшается лишь на 18 %.

Полученные значения величин барьеров свидетельствуют о почти свободном вращении трихлорсилильных групп относительно связи Si—Si, что приводит к заметному увеличению амплитуд колебаний для межъядерных расстояний, зависящих от угла вращения [ 13 ].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 5 приведены значения некоторых величин в молекулах, имеющих аналогичные структурные группы, по данным [ 14—18 ] и настоящей работы.

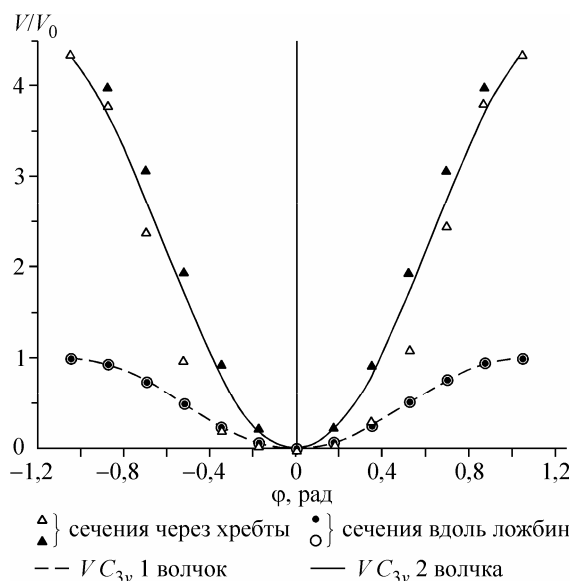


Рис. 4. Сечения поверхности потенциальной энергии вращения групп  $\text{SiCl}_3$  относительно связей Si—Si вдоль ложбин (нижняя кривая) и через хребты (верхняя кривая) в сравнении с результатами расчетов по формуле (1)

Т а б л и ц а 4

Результаты расчета барьеров вращения с использованием ключевого слова Freq=HindRot (GAUSSIAN-98) и с использованием частот, определенных указанными методами

Параметр	RHF/6-311 G(d)		B3LYP	
	$\nu_{27}$	$\nu_{26}$	$\nu_{27}$	$\nu_{26}$
$V/RT$ (HindRot)	0,671	4,751	0,335	3,561
$V(\text{HindRot})$ , кДж/моль	<b>1,663</b>	<b>11,777</b>	<b>0,830</b>	<b>8,827</b>
$\nu$ , см <sup>-1</sup>	7,182	25,832	4,997	22,122
$V^*$ , кДж/моль	<b>1,161</b>	<b>14,568</b>	<b>0,562</b>	<b>10,684</b>

\* С использованием  $I_{\text{пр}}$ , рассчитанного из соответствующих структурных параметров и частоты.

Т а б л и ц а 5

Параметры молекул — аналогов октахлортрисилана

Параметр	SiCl <sub>4</sub> [ 18 ]	Si <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> [ 15, 16 ]	Si <sub>3</sub> Cl <sub>8</sub> [ Наст. работа ]	CCl <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub> [ 17 ]	CCl <sub>2</sub> (SiCl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [ 14 ]
* $R(\text{Si—Cl})$ , пм	201,7(2)	201,4(5)	202,8(5)	201,1(3)	202,0(4)
$R(\text{X—Si})$ , пм	—	229(5)	232,2(6)	193(4)	190,2(9)
$\angle \text{ClSiX}$ , град.	109,4	109,1(1,0)	109,4(5)	108,5(3)	106,3(3)
$\angle \text{SiXSi}$ , град.	—	—	115,9(7)	—	120,6(8)
$V_0/RT$ (B3LYP)	—	3,665	0,671	12,0	12,2
Группа симметрии	$T_d$	$D_{3d}$	$C_{2v}$	$C_{3v}$	$C_{2v}$

\* В группе SiCl<sub>3</sub>.

Следует отметить, что  $V_0$  для вращения двух волчков в молекуле Si<sub>3</sub>Cl<sub>8</sub>, полученный в результате проведенного исследования, в ~20 раз *ниже*, чем для молекулы CCl<sub>2</sub>(SiCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, для которой определено наименьшее значение 31 кДж/моль [ 12 ]. Для гексахлордисилана экспериментальное значение  $V_0/RT$  ( $T = 298$  К) = 6,71 [ 15, 16 ]. Сравнивая это значение с рассчитанным методом B3LYP/6-311G(d) (эти значения для всех молекул приведены в последней строке табл. 5 по результатам наших расчетов), можно полагать, что этот метод дает заниженные значения барьеров.

Сравнивая величины барьеров для молекул Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> и Si<sub>3</sub>Cl<sub>8</sub>, а также CCl<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> и CCl<sub>2</sub>(SiCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, нетрудно убедиться, что для них характерно существенно разное внутримолекулярное взаимодействие. Несмотря на аналогию структурных параметров  $R(\text{SiCl}_2\text{—SiCl}_3)$  и  $R(\text{CCl}_2\text{—SiCl}_3)$  и близость структурных параметров (см. табл. 5), величины барьеров внутреннего вращения могут отличаться в несколько раз. Таким образом, анализ всех полученных данных показывает, что для расчета термодинамических функций октахлортрисилана можно рекомендовать:

- структурные параметры, полученные в работе [ 2 ] и настоящем исследовании;
- значения частот колебательного спектра  $\nu_1\text{—}\nu_{24}$ , полученные в работе [ 3 ], и  $\nu_{25} = 44(5)$ ,  $\nu_{26} = 23(3)$  и  $\nu_{27} = 6(1)$  см<sup>-1</sup>, полученные в результате квантово-химических расчетов в настоящей работе;
- величины барьеров внутреннего вращения  $V_0(1) = 1,3(5)$  и  $V_0(2) = 10,2(8)$  кДж/моль, полученные в настоящей работе.

Следует отметить, что настоящее исследование подтверждает (см. табл. 5) известную из литературы близость структурных параметров и частот колебательного спектра молекулы SiCl<sub>4</sub> и группы SiCl<sub>3</sub> в трихлорсиланзамещенных органических молекулах. Это позволяет переносить

значения неизмеренных параметров (в том числе и термодимических) этого фрагмента "из молекулы в молекулу".

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для молодых российских ученых МК-6336.2006.3.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Севастьянов В.Г., Ежов Ю.С., Павелко Р.Г., Кузнецов Н.Т. // Неорган. материалы. – 2007. – **43**, № 4. – С. 432.
2. Almenningen A., Fjeldberg T. // J. Mol. Struct. – 1981. – **77**. – P. 315.
3. Hofler F. // Monatsh. Chem. – 1973. – **104a**. – S. 694.
4. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian-98, Revision A.11. – Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2001.
5. Ежов Ю.С., Комаров С.А., Севастьянов В.Г. // Журн. структур. химии. – 2000. – **41**, № 1. – С. 62.
6. Атавин Е.Г., Вилков Л.В. // Приборы и техника эксперимента. – 2002. – **6**. – С. 27.
7. Атавин Е.Г., Фролова М.И., Вилков Л.В. // Вестник Омского ун-та. – 2001. – Вып. 4. – С. 34.
8. Ежов Ю.С., Комаров С.А., Севастьянов В.Г. // Журн. структур. химии. – 2000. – **41**, № 4. – С. 726.
9. Andersen B., Seip H.M., Strand T.G., Stølevik R. // Acta Chem. Scand. – 1969. – **23**. – P. 3224.
10. Рамбиди Н.Г., Ежов Ю.С. // Журн. структур. химии. – 1967. – **8**. – С. 12.
11. Внутреннее вращение молекул / Ред. В.Дж. Орвилл-Томас. – М.: Мир, 1977.
12. Ayala Ph.Y., Schlegel H.B. // J. Chem. Phys. – 1998. – **108**, N 6. – P. 2314.
13. Теоретические основы газовой электронографии. – М.: Изд-во МГУ, 1974.
14. Valda E., Kolonits M., Rozsondai B. et al. // J. Mol. Struct. – 1982. – **95**. – P. 197.
15. Haase J. // Z. Naturforsch. – 1973. – **B28a**, 3-4. – S. 542.
16. Morino Y., Hirota E. // J. Chem. Phys. – 1973. – **28**, N 1. – P. 185.
17. Melius C.F.J. // J. Phys. Chem. – 1985. – **89**, N 8. – P. 4647.
18. Молекулярные постоянные неорганических соединений: Справочник / Ред. К.С. Краснов – Л.: Химия, 1979.