

роль энтропийного фактора в избирательности. В частности, это относится к разделению гексана и циклогексана, которые характеризуются близкими теплотами адсорбции, но существенно различными (в два раза) объемами удерживания при адсорбции на цетиламмониевом и дигетилдиметиламмониевом образцах вермикулита.

1. *Taramasso M., Veniale F.* Gas chromatographic performance of long-chain alkylammonium complexes with «Beidellite Type» clay minerals. — *Chromatographia*, 1969, 2, N 6, p. 239—242.
2. *Тарамассо М.* Алкиламмониевые производные различных глинистых минералов и их газохроматографические свойства. — В кн.: Газовая хроматография. — М.: НИИТЭХИМ, 1969, вып. 10, с. 49—55.
3. *Курс физической химии:* В 2-х т. / Под ред. Я. И. Герасимова. — М.; Л.: Химия, 1964. — Т. 1. 624 с.
4. *Киселев А. В., Яшин Я. И.* Газо-адсорбционная хроматография. — М.: Наука, 1967. — 256 с.
5. *Barrer R. M., Kelsey K. E.* Thermodynamics of interlamellar complexes. Part II. Sorption by dimethyldioctadecylammonium bentonite. — *Trans. Faraday Soc.*, 1961, 57, N 4, p. 625—640.
6. *Физико-химическое применение газовой хроматографии / А. В. Киселев, А. В. Иогансен, К. И. Сакодынский и др.* — М.: Химия, 1973. — 255 с.
7. *Газохроматографическое изучение термодинамики адсорбции углеводородов на органоомториллоните / С. В. Бондаренко, А. И. Жукова, Н. В. Вдовенко, Ю. И. Тарасевич.* — *Коллоид. журн.*, 1974, 36, № 5, с. 845—849.
8. *Taramasso M., Lagaly G., Weiss A.* Gaschromatographische Verwendung und Oberflächeneigenschaften von Dimethyldioctadecylammonium-Derivaten quellungsfähiger glimmerartiger Schichtsilicate. — *Kolloid Z. u. Z. Polym.*, 1971, 245, N 2, S. 508—518.
9. *Шаркина Э. В.* Строение и свойства органоминеральных соединений. — Киев: Наук. думка, 1976. — 91 с.
10. *Taramasso M., Veniale F.* Gas chromatographic investigations on dimethyldioctadecylammonium derivatives of different clay minerals. — *Control. Mineral. Petrol.*, 1969, 21, N 1, p. 53—62.
11. *Гольберт К. А., Вигдергауз М. С.* Курс газовой хроматографии. — М.: Химия, 1974. — 375 с.

Институт коллоидной химии и химии воды  
им. А. В. Думанского АН УССР, Киев

Поступила 04.08.82

УДК 541.22

## ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ ЖИДКИХ СПЛАВОВ СИСТЕМ Si—Fe, Mn

Г. И. Баталин, Т. П. Бондаренко, В. С. Судавцова

Сплавы систем Si—Fe и Si—Mn находят широкое применение в металлургии и сварке, поэтому изучение их термодинамических свойств имеет важное практическое и теоретическое значение. Поскольку свойства системы Fe—Si изучали неоднократно и они обобщены в работах [1, 2], на этой системе целесообразно проверять работу установки и методику эксперимента.

Теплоты смешения системы Mn—Si определены в работах [3, 4], однако результаты их противоречивы, поэтому необходимо дальнейшее изучение этой системы для уточнения термодинамических параметров.

Свойства жидких сплавов систем Si—Mn, Si—Fe исследовали в изотермическом калориметре, где температура оболочки поддерживается постоянной, а изменение температуры ячейки вследствие изучаемого теплового процесса приводит к возникновению теплообмена. Постоянство температуры оболочки достигается использованием массивного молибденового блока, теплоемкость которого значительно больше, чем внутренней части калориметра. Исходными материалами служили марганец МРОО (99,98%), железо карбонильное «ос. ч.» и кремний монокристаллический КПС-3 (99,998%). Калориметрическая ванна со-

стояла из тигля из  $Al_2O_3$ , помещенного в молибденовый массивный блок. Добавляемые в жидкий расплав образцы находились в дозаторе, и в ходе опыта их сбрасывали в ванну в твердом виде. Для ускорения их растворения расплав перемешивали. Изменение температуры фиксировали на самописце КСП-4, на котором записывались термографические кривые. Площадь пика термографической кривой пропорциональна тепловому эффекту процесса. Время растворения образца не превышало 20 с. Тепловой эффект растворения  $i$ -го образца рассчитывали по уравнению теплового баланса:

$$(\Delta H_{T_0})_i = - \frac{m_i}{M_i} \Delta H_{298}^{\circ} \pm K \int_0^T \Delta T dt, \quad (1)$$

а интегральные и парциальные теплоты образования сплавов—по формулам

$$\Delta H = \frac{\sum (\Delta H_{T_0})_i + \sum (\Delta H_{T_0})_j}{\sum n_i + \sum n_j}; \quad \Delta \bar{H}_i = \frac{(\Delta H_{T_0})_i}{n_i};$$

относительную ошибку  $(\delta)\Delta \bar{H}_0$  вычисляли по уравнению, полученному логарифмированием уравнения теплового баланса с последующим его дифференцированием по всем переменным:

$$\delta = \frac{(\Delta H_{298}^{\circ})_i}{(\Delta H_{298}^{\circ})_j} + \frac{\Delta K}{K} + \frac{\Delta S}{S} + \frac{\Delta m}{M} (\%), \quad (2)$$

где  $S$  — значения интеграла в весовых единицах. Точность определения веса образца и пика равна  $10^{-4}$  г, а значение  $\Delta K$  считали равным среднеквадратичной ошибке среднеарифметического  $\bar{k}$ :

$$\sigma_{\bar{k}} = \Delta K = \sqrt{\frac{\sum (\bar{x} - x_i)^2}{(n-1)^2}}. \quad (3)$$

Это обусловлено тем, что значение постоянной калориметра  $K$  вычисляется как среднеарифметическое 3—4 измерений. Первый член уравнения (2) определяется с помощью данных, взятых из справочника, по  $\Delta H_{298}^{\circ}$ , она составляет 2—3 %.

Из рис. 1 видно, что наши данные по теплотам смешения расплавов Fe—Si хорошо согласуются с величинами, полученными в работе [1] и с данными, полученными в результате совместной статистической обработки [2]. Это свидетельствует о хорошей работе калориметрической установки, позволяющей получать достоверные данные. Полученные теплоты смешения сплавов системы Mn—Si с учетом точности эксперимента удовлетворительно совпадают с данными [4] (рис. 2). Экспериментальное значение интегральной теплоты смешения силикомарганцевых расплавов составляет —33,5 кДж/моль при  $x_{Si}=0,43$ . Это свидетельствует о том, что наибольшее количество теплоты выделяется при образовании сплавов, близких по составу к наиболее тугоплавкому соединению этой системы ( $Mn_5Si_3$ ).

Сравнение рис. 1 и 2 показывает, что образование жидких сплавов железа с кремнием сопровождается более значительными экзотермическими эффектами, чем сплавообразование силикомарганцевых растворов. Это обусловлено, вероятнее всего, тем, что марганец имеет устойчивую наполовину заполненную  $3d$ -орбиталь, и поэтому у него менее выражено стремление к взаимодействию с кремнием, чем у железа, имеющего на  $3d$ -орбитали 6 электронов.

Первые значения теплоты растворения компонентов системы Mn—Si по абсолютной величине меньше, чем системы Fe—Si. Таким образом, и в области разбавленных растворов энергия взаимодействия кремния с железом больше, чем с марганцем. Это является одной из причин известного экспериментального факта, что силикомарганец имеет большую раскислительную способность в железных расплавах, чем

кремний. Возможно, это не основная причина, так как на раскислительные свойства элемента в первую очередь влияет величина его активности. Но изменение активности обусловлено двумя вкладками — энтальпийным и энтропийным. В связи с этим полученные нами данные позволяют высказать предположение относительно первого из них. Второй вклад связан с расположением компонентов в расплаве, их электронны-

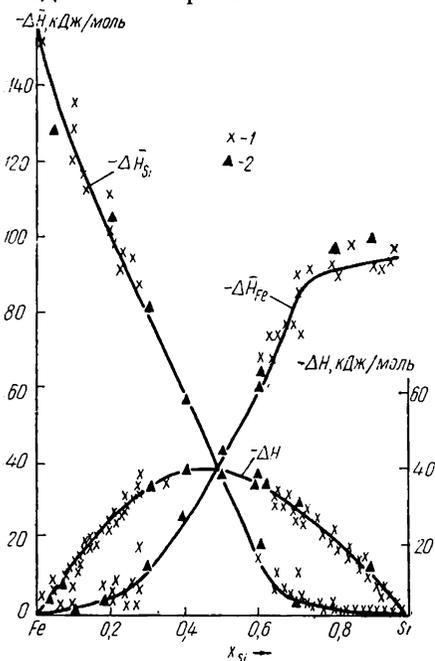


Рис. 1. Энтальпии смешения жидких сплавов системы Fe—Si: 1 — наши данные при 1970 К; 2 — данные по [2] при 1873 К.

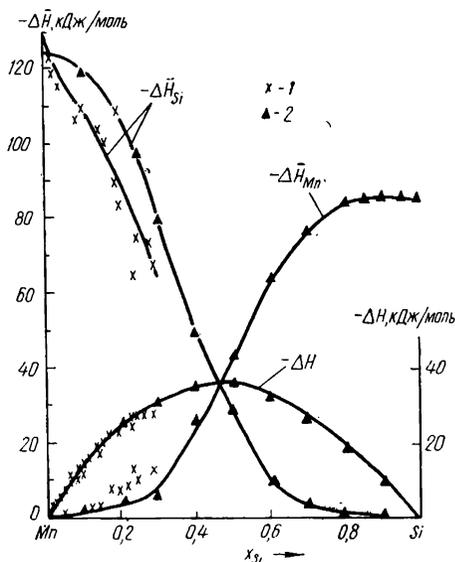


Рис. 2. Теплоты смешения сплавов системы Mn—Si в жидком состоянии: 1 — наши данные при 1723 К; 2 — данные по [4] при 1773 К.

ми, магнитными и колебательными характеристиками. Эти данные для жидких растворов почти не известны, поэтому относительно их можно строить гипотезы.

Поскольку энтальпии образования жидких сплавов систем Si — 3d-металл известны, их можно использовать для того, чтобы проследить, как изменяется энергия межчастичного взаимодействия в зависимости от расположения второго компонента в периодической системе. В таблице приведены наиболее надежные значения для  $\Delta H$ ,  $\Delta \bar{H}_{i}^{\infty}$  3d-Ме. В первой строке представлены значения  $\Delta H$  в экспериментальных точках либо при предельных концентрациях, до которых удалось провести калориметрические измерения. Лучше всего сопоставить теплоту образования сплавов различных систем Si — 3d-металл при одинаковой концентрации; мы представили также значения  $\Delta H$  при  $x_{Si}=0,9$ . Это наиболее доступные для исследования области. Парциальные теплоты смешения

**Значения  $\Delta H$ ,  $\Delta \bar{H}_{i}^{\infty}$  в расплавах систем Si—3d—Me**

Теплота смешения, Дж/моль	Sc—Si	Ti—Si	V—Si	Cr—Si	Mn—Si	Fe—Si	Co—Si	Ni—Si	Cu—Si
$-\Delta H_{экстр}$	20 (0,9)*	47 (0,6)	56 (0,6)	35,3 (0,4)	33,4 (0,43)	39,7 (0,5)	46,9 (0,47)	56,9 (0,4)	13,9 (0,3)
$-\Delta H$ (при $x_{Si}=0,9$ )	20	15	6	7,8	8	12	12	11	1,2
$-\Delta \bar{H}_{3d-Ме}^{\infty}$	100	147	113	80	85	100	116	128	63

\* В скобках приведены значения  $x_{Si}$ .

при бесконечном разведении являются характеристикой поведения компонентов в разбавленных сплавах.

Для всех приведенных систем  $\Delta H$ ,  $\Delta \bar{H}^{\infty}_{3d-Me}$  — величины отрицательные, что свидетельствует о наличии межатомного взаимодействия в жидком состоянии. Это взаимодействие вероятнее всего имеет донорно-акцепторный характер, обусловленный переходом внешних переходов кремния на  $3d$ -орбитали переходного металла. Энергия межчастичного взаимодействия изменяется при замене одного  $3d$ -металла другим. В тех случаях, в которых одним из компонентов является элемент с наполовину или полностью застроенной  $3d$ -оболочкой, энергия взаимодействия меньше, чем в других системах типа Si —  $3d$ -металл. Из таблицы видно, что расплавы системы Si —  $3d$ -металл можно разделить на три группы: с сильным межчастичным взаимодействием [Si — (Sc, Ti, V, Fe, Co, Ni)], менее сильным — [Si — (Cr, Mn)] и слабым.

1. Chart T. G. A critical assessment of the thermodynamic properties of the system iron-silicon.— High Temperatures — High Pressures, 1970, N 2, p. 461—470.
2. Судавцова В. С., Баталин Г. И., Ульянов В. И. Термодинамические свойства жидких сплавов Fe с Si.— Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1975, № 1, с. 66—71.
3. Гертман Ю. М., Гельд П. В. К термодинамике силикомарганца.— Изв. вузов. Черная металлургия, 1975, № 9, с. 15.
4. Энтальпии образования жидких сплавов марганца с кремнием / Ю. О. Есин, Ю. В. Горбунов, М. С. Петрушковский, П. В. Гельд.— Там же, № 2, с. 8—11.

Киевский государственный университет  
им. Т. Г. Шевченко  
Институт электросварки АН УССР, Киев

Поступила 25.03.83

УДК 547.39:542.941.7:541.124

## ГИДРИРОВАНИЕ $\alpha$ -БРОМКРОТОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕ

И. А. Легенченко, С. Г. Дырикова, Н. Н. Паламарчук

Известно, что наиболее активными катализаторами в реакции низкотемпературного гидрирования из благородных металлов является Pd, из неблагородных — скелетный никель (NiR) [1].

Ранее при исследовании процесса гидрирования  $\alpha$ -бромкротоновой кислоты на палладии [2—4] было показано, что он осуществляется в две стадии по цепному механизму, проходящему с участием поверхностно-адсорбированных частиц (ПАЧ) типа радикалов и, в частности, с участием  $H_{адс}$ .

Ni и Pd обладают рядом общих свойств, но отличаются друг от друга адсорбционной способностью в отношении водорода и способностью ионизировать водород на своей поверхности [1]. Учитывая, что никель является дешевым и наиболее распространенным промышленным катализатором, интересно было провести сравнительное исследование механизма гидрирования  $\alpha$ -бромкротоновой кислоты на скелетном никеле.

Гидрирование осуществляли в статической системе на установке и по методике, описанной в работе [5]. Исследования проводили в щелочном растворе абсолютного этанола (рН 13). Концентрация раствора по субстрату составляла 0,0378 М. Опыты осуществляли в интервале температур 17—37°. Скелетный никель получали по методике, приведенной в [6]. Для опытов брали 0,5 г катализатора. Ход процесса контролировали волюмометрическим (по поглощению водорода навеской исследуемого вещества) и аргентометрическим (по накоплению бромистоводородной кислоты в растворе) методами. Для УФ-облучения системы применяли ртутно-кварцевую лампу СВД-120А.