

Отрицательные значения  $\lg K_p$  реакции (5) в рассмотренном интервале температур свидетельствуют о малой термодинамической вероятности существования элементарного хлора в термодинамически равновесной смеси. Согласно приближенному расчету равновесного состава газовой фазы реакции (5) при атмосферном давлении системы, парциальное давление хлора должно быть ниже  $10^{-5}$  атм. При восстановлении трикальцийфосфата парциальное давление хлора будет еще меньше за счет взаимодействия его с метаном и водородом. С учетом последнего нами проведен расчет соотношений  $P_{P_2} : P_{PCl_3}^2$  и  $P_{P_2} : P_{PCl_5}^2$ . Из таблицы следует, что при восстановлении трикальцийфосфата метаном в присутствии хлорида водорода в термодинамически равновесной газовой фазе парциальные давления  $PCl_3$  и  $PCl_5$  ничтожно малы по отношению к парциальному давлению элементарного фосфора, то есть потери его в результате связывания хлором будут минимальными.

Результаты термодинамического анализа восстановления трикальцийфосфата метаном в присутствии хлорида водорода свидетельствуют о возможности использования последнего для связывания оксида кальция в процессе фосфорообразования. Применение хлорида водорода в фосфорном производстве может быть эффективным при комплексной переработке твердофазных продуктов процесса.

1. Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций.— 2-е изд.— М.: Химия, 1975.—535 с.
2. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика.— М.: Химия, 1975.—580 с.

Винницк. фил.  
Киев. торг.-эконом. ин-та

Поступила 06.06.84

УДК 543.422:547.29

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ НА ХОД СПЕКТРОХИМИЧЕСКИХ КОРРЕЛЯЦИЙ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЙ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ

В. М. Билобров

В ряде работ был установлен линейный характер зависимостей между термодинамическими и спектроскопическими характеристиками межмолекулярной водородной связи (МВС) (см., например, [1] и цитируемую литературу). Широко используются также предложенные автором работы [2] нелинейные соотношения между термодинамическими и спектроскопическими характеристиками. Так, энтальпия Н-связи и приращение интегральной интенсивности полос валентных колебаний А—Н доноров протона, по данным работы [2], связаны степенной зависимостью (так называемое правило интенсивности):

$$-\Delta H = k\Delta A^{1/2}, \quad (1)$$

где  $\Delta A^{1/2}$  — разность корней квадратных из интегральных интенсивностей полос валентных колебаний связи А—Н ассоциативной и мономерной форм протонодонора, а  $k$  — коэффициент пропорциональности, равный 2,9 ккал/моль, или 12,12 кДж/моль.

Правило интенсивности, согласно [2], является «наиболее общей, широкой и точной взаимозависимостью спектральных и термодинамических свойств водородной связи, ... количественно объединяющей практически все многообразие исследованных МВС во всем изученном интервале их значений».

Предложенная автором работы [2] зависимость энтальпии МВС от частотного сдвига полос валентных колебаний А—Н имеет вид

$$-\Delta H = a(\Delta\nu - c)^{1/2}, \quad (2)$$

где  $a$  и  $c$  — некоторые эмпирические коэффициенты, численные значения которых зависят от прочности МВС\*.

Хотя соотношение (2) не имеет столь общего характера, как правило интенсивностей, однако, по [2], для N—H- и O—H-содержащих кислот соотношение типа (2) удовлетворительно описывает всю область частотных сдвигов от 0 до 2000 см<sup>-1</sup>.

В последние годы накоплен большой экспериментальный материал, где показано, что правило интенсивности не является простым и общим.

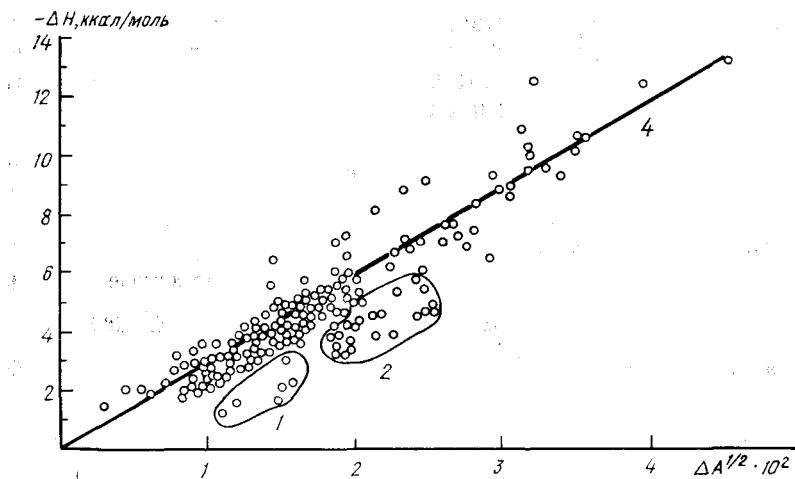


Рис. 1. Зависимость  $-\Delta H_{\text{МВС}} - \Delta A^{1/2}$  для систем ОН-содержащих кислот.

Так, в работе [3] отмечено, что  $-\Delta H$  МВС, рассчитанные по правилу интенсивности, примерно на 2 ккал/моль выше значений, найденных из температурного хода констант. В работе [4] также отмечено отклонение экспериментально измеренных значений  $-\Delta H$  от рассчитанных с помощью правила интенсивности и сделан вывод, что для сопряженных систем применение правила интенсивности требует определенной осторожности. Кроме того, в работах [5, 6] показано, что между энергетическими и спектроскопическими характеристиками нет единой корреляционной зависимости. Такого рода связь может иметь место лишь в структурно-родственных рядах соединений. Так, в [5] установлено, что в системах с ацетонитрилом значение  $k$  в уравнении (1) изменяется в ряду спиртов, фенолов и карбоновых кислот (2,6; 3,1 и 4,0 ккал/моль соответственно). По мнению А. В. Иогансена [2], это является следствием систематических ошибок измерений  $-\Delta H$  и  $\Delta A^{1/2}$ , сделанных в одной лаборатории. Однако проведенный нами анализ влияния условий определения термодинамических и спектральных величин на их точность дает основание считать, что приведенное в [2] возражение не следует рассматривать серьезно. Автором правила интенсивности ранее отмечалось, что его выполнимость не зависит от условий определения величин  $-\Delta H$  и  $\Delta A^{1/2}$ , поскольку любые изменения в системе в одинаковой мере отражаются на этих величинах.

При наличии столь противоречивых данных мы попытались выяснить, какой характер имеет зависимость экспериментально измеренных энтальпий МВС и приращения интегральных интенсивностей полос  $\nu_{\text{А—Н}}$ . Для этого были сопоставлены значения  $-\Delta H$  и  $\Delta A^{1/2}$  для систем,

\* При попытке описать зависимость  $-\Delta H - \Delta\nu$  различными аналитическими выражениями значения энтальпии МВС в ряде случаев рассчитывали [2] по уравнению (2), что, безусловно, некорректно.

образованных донорами и акцепторами протона различной природы.

Из рис. 1\* следует, что если исключить из рассмотрения группу точек 1, отвечающую системам с третбутанолом, и группу точек 2, отвечающую системам фенолов с диметилформамидом и тетраметилмочевиной, то зависимость  $-\Delta H = f(\Delta A^{1/2})$  будет удовлетворительно описываться корреляционным уравнением

$$-\Delta H = (-0,30 \pm 0,10) + (3,00 \pm 0,001) \cdot 10^{-2} \cdot \Delta A^{1/2} \quad (3)$$

$$(r = 0,974; S_0^2 = 0,29; n = 185).$$

Численное значение коэффициента пропорциональности  $k$  в этом общем случае составляет 3 ккал/моль и мало отличается от предложенного в работе [2] ( $k = 2,9$  ккал/моль).

Очевидно, что группы точек 1 и 2 не ложатся на общую зависимость из-за выраженных структурных особенностей молекул доноров и акцепторов протонов. По признаку структурного подобия нами проанализированы все системы, соответствующие точки которых отложены на рис. 1. Их корреляционные зависимости (рис. 2, кривые 1—4) приведены ниже:

алифатические спирты — пиридины ( $O-H \dots N$ )

$$-\Delta H = (-0,9 \pm 0,1) + (3,10 \pm 0,01) \cdot 10^{-2} \cdot \Delta A^{1/2} \quad (4)$$

$$(r = 0,984; S_0^2 = 0,017; n = 39);$$

алифатические спирты — эфиры, амиды ( $O-H \dots O$ )

$$-\Delta H = (0,4 \pm 0,4) + (2,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-2} \cdot \Delta A^{1/2} \quad (5)$$

$$(r = 0,930; S_0^2 = 0,057; n = 14);$$

фенолы — ацетонитрил ( $O-H \dots N \equiv C$ )

$$-\Delta H = (-0,6 \pm 0,7) + (3,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-2} \cdot \Delta A^{1/2} \quad (6)$$

$$(r = 0,910; S_0^2 = 0,026; n = 17);$$

фенолы — ацетон, диоксан, амиды ( $O-H \dots O$ )\*\*

$$-\Delta H = (0,1 \pm 0,2) + (2,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-2} \cdot \Delta A^{1/2} \quad (7)$$

$$(r = 0,974; S_0^2 = 0,20; n = 19);$$

фенолы — фосфиноксиды ( $O-H \dots O = P$ )

$$-\Delta H = (-0,8 \pm 0,9) + (3,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-2} \cdot \Delta A^{1/2} \quad (8)$$

$$(r = 0,957; S_0^2 = 0,085; n = 6).$$

Коэффициенты корреляции некоторых из приведенных зависимостей (4)—(8) несколько ниже, чем для общей пропорциональности (3), из-за уменьшения числа точек и небольшого интервала значений  $-\Delta H$ . Однако общая квадратичная дисперсия  $S_0^2$  уравнений (4)—(8) существенно меньше таковой соотношения (3), что указывает на необходимость разделения общей пропорциональности типа (1) на отдельные зависимости в соответствии со структурными особенностями взаимодействующих компонентов.

Для подтверждения линейной или квадратичной зависимости энthalпии МВС от частотного сдвига полос валентных колебаний  $A-H$  на рис. 3 приведена построенная ранее [7] зависимость  $-\Delta H - \Delta \nu_{A-H}$ , включающая практически все доступные нам экспериментальные дан-

\* В настоящей работе рассмотрены все имеющиеся в доступной нам литературе данные по  $-\Delta H$  и  $\Delta A^{1/2}$  ( $>200$  систем).

\*\* Экспериментальные точки этой зависимости накладываются на прямые 1 и 2 (рис. 2), поэтому на рисунке они не отложены.

ные ( $>750$  точек). Анализ ее показывает, что для Н-комплексов состава 1:1, образованных одним водородным мостиком (пиридины, треталкиламины), зависимость  $-\Delta H - \Delta \nu_{A-H}$  линейна и имеет вид

$$-\Delta H = 0,014 \Delta \nu_{A-H} \quad (9)$$

(прямая на рис. 3).

В системах, потенциально способных образовывать более сложные ассоциаты (молекулы акцепторов протонов содержат в своем составе

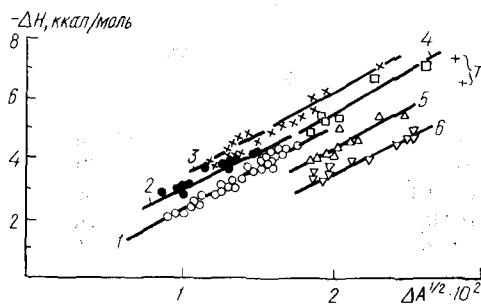


Рис. 2. Зависимость  $-\Delta H_{\text{мвс}}$  от усиления полосы  $\nu_{O-H}$ : 1 — алифатические спирты — пиридины; 2 — алифатические спирты — эфиры, амиды; 3 — фенолы — ацетонитрил; 4 — фенолы — фосфиноксиды; 5 — фенолы — диметилформамид; 6 — фенолы — тетраметилтиомочевина; 7 — фенол — пиридин.

несколько неподеленных пар электронов), экспериментально измеряемые значения  $-\Delta H$  в значительной степени (и  $\Delta \nu_{A-H}$  в меньшей мере) зависят от структурных особенностей протоноакцепторного центра и от

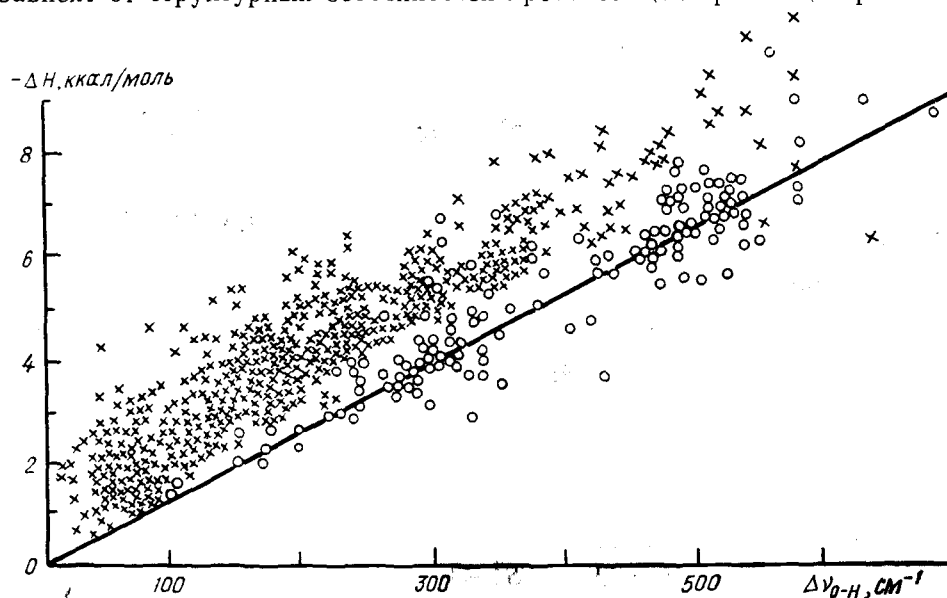


Рис. 3. Зависимость  $-\Delta H_{\text{мвс}} - \Delta \nu_{A-H}$ .

условий проведения эксперимента, в частности от аналитической концентрации компонентов и их соотношения в системах [8]. Указанные системы образуют верхнюю совокупность точек на рис. 3.

Особенно большие различия значений  $-\Delta H$  (100—200 %) имеют место для систем со слабой Н-связью ( $\leq 3$  ккал/моль). Это представляется естественным, если учитывать, что с целью повышения достоверности результатов энтальпию МВС в них неизменно определяли при очень большом избытке основания. Поэтому такие системы вносят определяющий вклад в формирование свободного члена в уравнениях типа Беджера — Бауэра (0,65—3,40 ккал/моль) [7]. Есть основания считать, что углы наклона этих зависимостей для разных изоструктурных серий доноров и акцепторов протона будут различны, однако в случае определения  $-\Delta H$  и  $\Delta \nu_{A-H}$  в бесконечно разбавленных растворах неполярных растворителей или парах указанные зависимости

пройдут через начало координат. В системах, где условия определения этих величин стандартизованы (например, кристаллогидраты неорганических солей), зависимость типа Беджера — Бауэра является линейной, а ее свободный член практически равен нулю [8]. Все это дает основание считать, что представленная на рис. 3 зависимость —  $\Delta H$  —  $\Delta \nu$  не может быть описана единым аналитическим уравнением, а ее якобы квадратичный характер [2], очевидно, является результатом отбора «лучших» экспериментальных значений —  $\Delta H$ .

Таким образом, анализ двух наиболее известных спектроскопических корреляций показывает, что установление общих закономерностей возможно только путем обобщений, проведенных с учетом и в согласии с имеющимися экспериментальными данными. Очевидно также, что только стандартизация условий определения экспериментальных величин, а также учет структурных особенностей взаимодействующих компонентов позволит выяснить истинный характер этих зависимостей. Только в этом случае сделанные обобщения будут содействовать дальнейшему развитию наших представлений о межмолекулярных взаимодействиях в растворах.

1. Перова Т. С., Либов В. С., Бахшиев Н. Г. О совместном влиянии специфической сольватации на ИК-спектры систем с водородной связью. — Спектроскопия внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Л.: Химия, 1978, вып. 2, с. 156—165.
2. Иогансен А. В. Инфракрасная спектроскопия и спектральное определение энергии водородной связи. — В кн.: Водородная связь. М.: Наука, 1981. с. 112—155.
3. Пилюгин В. С. Сопоставление электронодонорной способности гексаметилфосфортриамида, алифатических и ароматических фосфатов и фосфиноксидов. — Журн. общ. химии, 1980, 50, № 4, с. 835—840.
4. Биттман Г. Л., Карасев Ю. З., Эляшберг М. Е. Исследование межмолекулярной ассоциации гидроперекиси третичного бутила с производными бензола методом ИК-спектроскопии. — Там же, 1974, 44, № 6, с. 1361—1366.
5. Перельгин И. С. О корреляциях спектроскопических характеристик Н-комплексов с энергиями водородных связей. — Журн. прикл. спектроскопии, 1977, 26, № 4, с. 718—721.
6. Desmeules P. J., Allen L. C. Strong, positive-ion hydrogen bonds: The binary complexes formed from  $\text{NH}_3$ ,  $\text{OH}_2$ ,  $\text{FH}_2$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{SH}_2$  and  $\text{ClH}$ . — J. Chem. Phys., 1980, 72, N 9, p. 4731—4748.
7. Белобров В. М., Титов Е. В. Некоторые вопросы изучения систем с Н-связями методом ИК-спектроскопии. — В кн.: Проблемы физико-органической химии. Киев: Наук. думка, 1978, с. 45—77.
8. Luck W. A. P. Studies of intermolecular forces by vibrational spectroscopy / Ed. B. Pullman. Dordrecht: Holl. e. a.: D. Reider Publ. Co. Intermolecular Forces. Proc. 14th Symp. Quantum Chem. and Biochem. Jerusalem, Apr. 13—16, 1981, 14, p. 199—215.

Ин-т физ.-орг. химии и углехимии АН УССР,  
Донецк

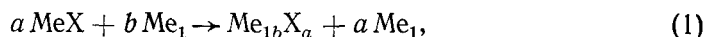
Поступила 09.07.84

УДК 536.77:546.3.19

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМАХ ТИПА $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ , $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ -МЕТАЛЛ

В. И. Грыцив

В технологии полупроводникового материаловедения металлы используют для создания контактов, в качестве растворителей при перекристаллизации монокристаллов тугоплавких соединений и их твердых растворов и как легирующие смеси. Однако их практическое применение ограничивается в случае, если они взаимодействуют с полупроводниковыми соединениями. Обменное взаимодействие типа



где Me и  $\text{Me}_1$  — металлы; X — халькоген, усложняет создание и использование приборов. Изучение реакций, описываемых уравнением (1), позволит объяснить причины отклонения работы полупроводниковых приборов от заданного режима.