

УДК 536.7

УСПЕХИ ТЕРМОДИНАМИКИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
В СССР*И. Б. Рабинович*

Изложены результаты работ по определению термохимических параметров органических и металлоорганических соединений, а также исследований термодинамических критериев протекания процессов полимеризации и поликонденсации, реакций продуктов нефтехимического синтеза, выполненных в Советском Союзе за 1971—1975 гг.

Библиография — 114 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2175
II. Энтальпии сгорания и образования	2176
III. Низкотемпературная теплоемкость и термодинамические функции	2182
IV. Термодинамика процессов полимеризации и поликонденсации	2184
V. Термодинамика реакций продуктов нефтехимического синтеза	2189
VI. Равновесие жидкость — пар индивидуальных веществ	2190

I. ВВЕДЕНИЕ

Для разработки научных основ технологии синтеза новых веществ с целью получения материалов с заданными свойствами необходимо определение оптимальных в термодинамическом смысле условий проведения новых процессов, т. е. условий оптимального выхода продуктов. В связи с этим необходимы определения энтальпий образования и энтропий многих новых веществ, расчет энергий Гиббса новых процессов в зависимости от температуры, давления, концентраций реагентов. В экспериментальном отношении это главным образом связано с развитием калориметрических исследований энтальпий реакций и температурной зависимости теплоемкости веществ. Весьма важно также изучение фазовых равновесий новых индивидуальных соединений и многокомпонентных систем технологического значения.

Так как в одном обзоре невозможно отразить конкретные успехи во всей указанной области, главным образом рассмотрены работы по нескольким основным направлениям ее: исследования энтальпии сгорания и образования органических и металлоорганических соединений; измерения их низкотемпературной теплоемкости и термодинамических функций; изучение термодинамики ряда процессов.

Это работы лабораторий термодинамики и термохимии Московского, Горьковского и Белорусского государственных университетов, Института химической физики АН СССР, Государственного института прикладной химии, МХТИ им. Менделеева, Куйбышевского политехнического института и ряда лабораторий других вузов, академических и промышленных НИИ.

В указанные годы наши лаборатории успешно применяли новую прецизионную отечественную аппаратуру — калориметр с бомбой, вращающейся одновременно вокруг двух взаимно-перпендикулярных осей,

сконструированный Колесовым¹, и калориметр с микропечью внутри бомбы, сконструированный Гальченко² (МГУ); установки для измерения теплоемкости от 4 К на основе специального криостата Физико-технического института низких температур АН УССР³ и универсальной теплофизической установки ВНИИФТРИ⁴; дифференциальный автоматический калориметр (ДАК-1) для определения энтальпий смешения СКБ АН СССР⁵ и другие приборы. В частности, автоматизация поддержания с большой точностью адиабатичности условий при измерении теплоемкости в указанных установках и обработка результатов на ЭВМ позволили существенно увеличить производительность эксперимента.

Имеются существенные методические достижения. Это усовершенствование методики сжигания газообразных и конденсированных фтор- и фторхлорорганических соединений (Колесов, МГУ⁶); разработка методики определения энтальпии сгорания карборанов, основанной на взрывообразном протекании процесса (Гальченко, МГУ⁷); разработка оригинальной методики определения энтальпии сублимации в микрокалориметре Кальве⁸ (на примере борорганических соединений, МГУ и Институт химической физики АН СССР) и другие.

В большей части работ уделено достаточное внимание очистке и контролю чистоты веществ, оценке погрешности измерений. Чистота веществ в этих случаях была не менее 99,9%; погрешность измерений энтальпии сгорания $-0,01 \div -0,05\%$ в зависимости от природы веществ, а теплоемкости $-0,2 \div -0,5\%$ в зависимости от области температуры.*

II. ЭНТАЛЬПИИ СГОРАНИЯ И ОБРАЗОВАНИЯ *

В лаборатории термохимии им. Лугинина (МГУ) главным образом продолжались традиционные исследования галоген- и борорганических соединений. В табл. 1 представлены результаты определения энтальпий сгорания (ΔH_c°) и образования (ΔH_f°) 19 фторхлорорганических соединений, изученных Колесовым с сотр.^{6, 9-14} (фторхлорзамещенные алканы и кислородсодержащие фторорганические соединения — производные спиртов, кислот, простых и сложных эфиров). По экспериментальным данным выявлены закономерности в энтальпии образования фторпроизводных этилена; выбраны опорные величины для расчета ΔH_f° фтор- и фторхлорпроизводных алканов методом групповых вкладов; для кислородсодержащих соединений установлено, в каких случаях и в какой степени взаимное влияние электрофильных атомов и групп проявляется в энергии образования молекул. В 1976 г. Колесов написал критический обзор по термохимии галогензамещенных метана¹⁴. По собственным и литературным экспериментальным данным автор выбрал 17 опорных величин ΔH_f° и методом групповых вкладов рассчитал энтальпии образования всех 70 галогензамещенных метана. Многие из перечисленных галогеналканов применяются в промышленности, и их энтальпии образования необходимы для технологических расчетов.

В табл. 2 приведены энтальпии сгорания и образования ряда представителей 15 борорганических соединений разных классов, изученных Гальченко с сотр.^{2, 7, 8, 15-17} (карбораны $B_{10}C_2H_{12}$ и их производные, молекулы которых содержат замкнутый каркас (ядро) из атомов бора и углерода; ациклические аминобораны; (γ -аминопропил)-диалкилбораны —

* Ниже всюду 1 кал = 4,1840 Дж; (г) или г — газ, (ж) или ж — жидкость, (к) или к — кристалл, р-р — раствор, в-э — высокоэластическое состояние, с — стеклообразное состояние. Верхний индекс ⁰ у термодинамических функций обозначает стандартное давление 101,325 кПа.

ТАБЛИЦА 1

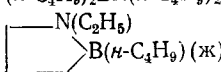
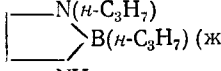
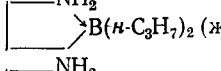
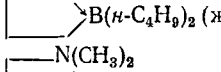
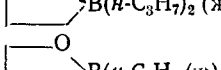
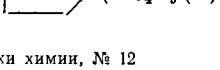
Энтальпии сгорания и образования фторхлорорганических соединений при 298,15 К

Соединение	$-\Delta H_C^0$, ккал·моль ⁻¹	$-\Delta H_f^0$ (ж; к), ккал·моль ⁻¹	$-\Delta H_f^0$ (г), ккал·моль ⁻¹	Ссылки
CH ₂ =CHF (г)	300,20±0,4	—	32,5	9
CF ₃ CHFCI (г)	298,22±0,6	—	74,1	11
CF ₃ CH ₂ CH ₂ Cl (ж)	359,52±0,22	191,04±0,22	184,03	9
CF ₃ CH ₂ CHCl ₂ (ж)	324,34±0,27	197,89±0,27	189,75	6
CF ₃ CH ₂ CCl ₃ (ж)	295,01±0,22	198,53±0,22	189,83	9
CF ₃ CH ₂ CF ₃ (г)	271,0±1,7	—	331,5	9
CF ₃ CH ₂ CF ₂ Cl (ж)	288,27±0,17	278,36±0,18	271,94	11
CF ₃ CH ₂ OH (ж)	196,06±0,19	220,55±0,19	210,21	9
CF ₃ CF ₂ CH ₂ OH (ж)	274,79±0,68	319,90±0,68	308,99	9
CF ₃ (CF ₂) ₂ CH ₂ OH (ж)	323,46±0,16	263,27±0,16	253,13	9
CF ₃ CH ₂ CF ₂ OH (ж)	349,57±0,38	229,41±0,39	217,81	9
CHF ₂ CF ₂ CH ₂ OH (ж)	323,46±0,16	263,27±0,16	251,28	9
(CF ₂) ₄ (CH ₂ OH) ₂ (к)	592,0±1,1	513,3	492,0	12
CF ₃ COOH (ж)	94,9±0,4	253,4±0,4	244,2	6,13
CF ₃ CF ₂ COOCH ₃ (ж)	342,88±0,41	345,84±0,42	337,54	10
(CF ₂) ₃ (COOCH ₃) ₂ (ж)	647,0±1,0	468,4	459,1	10
(CF ₃ CH ₂ CH ₂) ₂ O (ж)	700,97±0,24	388,65±0,25	378,85	10
(C ₄ F ₉) ₂ O (ж)	561,78±0,73	946,8±0,7	937,1	13
(C ₅ F ₁₁) ₂ O (ж)	721,5±3,6	1143,2	1131,9	13

* Конечное состояние для ΔH_C^0 : CO₂ (г), H₂O (ж), HCl (р-р), HF (р-р), N₂ (г).

ТАБЛИЦА 2

Энтальпии сгорания и образования борорганических соединений при 298,15К^{15,17}

Соединение	$-\Delta H_C^0$, ккал·моль ⁻¹	$-\Delta H_f^0$, ккал·моль ⁻¹
<i>o</i> -B ₁₀ C ₂ H ₁₂ (к)	2148,0±1,6	42,4±3,5
<i>m</i> -B ₁₀ C ₂ H ₁₂ (к)	2131,1±1,5	59,3±3,4
<i>p</i> -B ₁₀ C ₂ H ₁₂ (к)	2114,4±1,8	76,0±3,6
1-CH ₃ - <i>o</i> -B ₁₀ C ₂ H ₁₁ (к)	2291,1±1,3	60,8±3,9
1,2-(CH ₃) ₂ - <i>o</i> -B ₁₀ C ₂ H ₁₀ (к)	2446,7±1,9	68,4±3,6
1-(CH ₂ OH)- <i>o</i> -B ₁₀ C ₂ H ₁₁ (к)	2270,0±1,7	82,7±3,5
1-(COOH)- <i>o</i> -B ₁₀ C ₂ H ₁₁ (к)	2153,3±2,0	131,1±3,7
(<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₂ BN(<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₂ (ж)	2140,2±1,4	104,1±1,4
(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₂ BN(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₂ (ж)	2766,8±1,6	126,9±1,6
 B(<i>n</i> -C ₄ H ₉) (ж)	1617,7±2,2	71,1±2,2
 B(<i>n</i> -C ₃ H ₇) (ж)	1615,8±1,7	73,1±1,7
 B(<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₂ (ж)	1682,1±2,0	75,1±2,0
 B(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₂ (ж)	1988,4±2,0	93,5±2,1
 B(<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₂ (ж)	2003,8±1,6	78,1±1,6
 B(<i>n</i> -C ₄ H ₉) (ж)	1222,4±0,7	107,6±0,7

боразотные внутрикомплексные соединения, в которых замыкание цикла осуществляется связью N—B; азаборолитины и оксабороланы — соединения с пятичленным циклом, включающим соответственно атомы B и N или B и O. Результаты этих работ, продолжающих многолетние исследования Гальченко по термодинамике соединений бора, наряду с их самостоятельным значением, позволили выявить и объяснить ряд законо-

ТАБЛИЦА 3
Энтальпии образования трициклопентадиенилов лантаноидов¹⁹
при 298,15 К

Соединение	ΔH_f^0 , ккал·моль ⁻¹	Соединение	ΔH_f^0 , ккал·моль ⁻¹
Sc(C ₅ H ₅) ₃ (к)	-3,2±1	Pt(C ₅ H ₅) ₃ (к)	-6,7±2
Y(C ₅ H ₅) ₃ (к)	-10,8±1	Tm(C ₅ H ₅) ₃ (к)	-11,8±1
La(C ₅ H ₅) ₃ (к)	-6,4±1	Yb(C ₅ H ₅) ₃ (к)	7,0±1

мерностей в свойствах этих веществ. В частности, интересно, что сравнительно большой оказалась энтальпия изомеризации незамещенных карборанов. Для переходов *орто*→*мета* и *мета*→*пара*-карборан в газообразном состоянии она почти одинакова и составляет ~ -17 ккал·моль⁻¹. Как полагают авторы, это позволяет считать, что *пара*-изомер значительно устойчивее *мета*-изомера, а последний устойчивее *орто*-изомера. Большой также оказалась энтальпия циклизации (γ-аминопропил)-диалкил-

ТАБЛИЦА 4
Энтальпии образования
дициклопентадиенилов металлов
3d-ряда^{20,23} при 298,15 К

Соединение	ΔH_f^0 , ккал·моль ⁻¹
(C ₅ H ₅) ₂ Cr (к)	42,7±0,5
(C ₅ H ₅) ₂ Mn (к)	48,0±0,5
(C ₅ H ₅) ₂ Fe (к)	40,2±0,4
(C ₅ H ₅) ₂ Co (к)	56,5±0,5
(C ₅ H ₅) ₂ Ni (к)	68,2±0,4
(C ₅ H ₅) ₂ MoH ₂ (к)	46,6±0,6
(C ₅ H ₅) ₂ WH ₂ (к)	59,9±0,6
(C ₅ H ₅) ₂ ZrCl ₂ (к)	-128,1±0,6
(C ₅ H ₅) ₂ HfCl ₂ (к)	-128,6±0,7
(C ₅ H ₅) ₂ MoCl ₂ (к)	-22,9±0,6
(C ₅ H ₅) ₂ WCl ₂ (к)	-17,0±0,6
(C ₅ H ₅) ₂ MoI ₂ (к)	7,2±0,5
(C ₅ H ₅) ₂ WI ₂ (к)	28,0±0,7

ТАБЛИЦА 5
Энтальпии образования ряда соединений
переходных металлов^{21, 23, 25} при 298,15 К

Соединение	ΔH_f^0 , ккал·моль ⁻¹
(C ₅ H ₅) ₂ Ti(CH ₂ C ₆ H ₅) ₂ (к)	46,8±1,2
(C ₅ H ₅) ₂ Zr(CH ₃) ₂ (к)	-10,6±0,5
(C ₅ H ₅) ₂ Zr(C ₆ H ₅) ₂ (к)	65,9±2,6
(C ₅ H ₅) ₂ Pt(CH ₃) ₂ (к)	40,3±0,5
(C ₅ H ₅) ₂ Pt(CH ₃) ₂ (к)	31,2±1,7
(C ₅ H ₅) ₂ C ₆ H ₅ Cr (ж)	15,9±1,0
[C ₅ H ₄ (C ₂ H ₅) ₂] ₂ Cr (ж)	-11,3±1,9
[C ₅ H ₄ (C ₃ H ₇) ₂] ₂ Cr (ж)	-46,7±2,0
(CH ₃ O) ₅ Nb (ж)	337,9±0,6
(C ₂ H ₅ O) ₅ Nb (ж)	378,6±0,6
(C ₃ H ₇ O) ₅ Nb (ж)	406,7±0,9
(CH ₃ O) ₅ Ta (ж)	338,8±0,6
(C ₂ H ₅ O) ₅ Ta (ж)	391,6±0,7
(C ₃ H ₇ O) ₅ Ta (ж)	420,5±1,0

боранов. Для жидкого состояния она составляет -18 ккал·моль⁻¹, что позволяет объяснить существование циклических соединений, тогда как соответствующие ациклические соединения выделить не удастся. Оценена напряженность пятичленного цикла с двумя гетероатомами: B и N или B и O (6±2 ккал·моль⁻¹, что совпадает с энергией напряжения циклопентана, по мнению авторов, благодаря близости атомных радиусов C, O, N и B).

В лаборатории термодинамики Горьковского университета Рабинович, Тельной и др.¹⁸⁻²⁵ определили энтальпии сгорания и образования 38 органических соединений переходных металлов (трициклопентадиенилы

лантаноидов (табл. 3); дициклопентадиенилы металлов 3d-ряда; дициклопентадиенилгидриды, -хлориды и -иодиды молибдена, вольфрама, циркония и гафния (табл. 4); циклопентадиенилалкильные и -фенильные соединения титана, циркония и платины; ареновые соединения хрома;

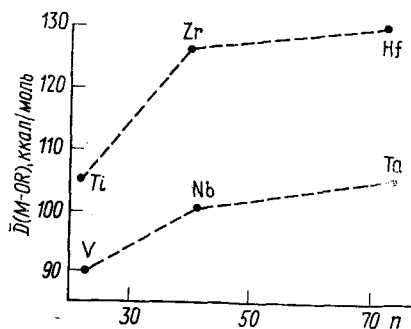


Рис. 1

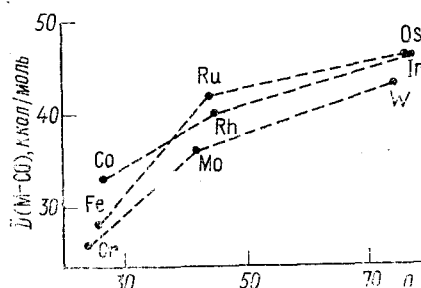


Рис. 2

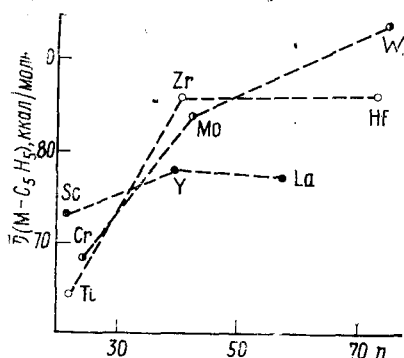


Рис. 3

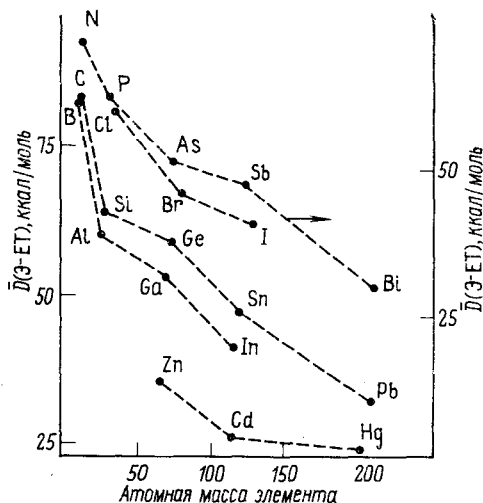


Рис. 4

Рис. 1. Зависимость от атомного номера металла (n) средней энергии диссоциации связей $M-OR$ в алкоксидах переходных металлов ²⁶

Рис. 2. Зависимость от атомного номера металла (n) средней энергии диссоциации связей $M-CO$ в карбонилах металлов ²⁶

Рис. 3. Зависимость от атомного номера металла (n) средней энергии диссоциации связей $M-C_5H_5$ в дициклопентадиенильных соединениях переходных металлов ²⁶

Рис. 4. Зависимость от атомной массы элемента средней энергии диссоциации связей $ЭEt_n$ непереходных элементов ²⁶

алкоксиды ниобия и тантала (табл. 5)). Чистота этих соединений 99,97—99,99%. Против окисления их до сжигания приняты специальные меры. Контроль твердых продуктов сгорания производился химическим путем и методом рентгенофазового анализа. Погрешность определения энтальпии сгорания 0,02—0,05%.

По энтальпии образования перечисленных веществ в конденсированном состоянии и данным ¹⁸⁻²⁵ или других авторов об энтальпии сублима-

ции или испарения рассчитаны энтальпии образования для газообразного состояния, а по этой величине вычислены средние энергии диссоциации многих связей, образуемых переходными металлами в их органических соединениях. Эти результаты вместе с рассчитанными из литературных термохимических данных для карбониллов металлов и нескольких алкоксидов приведены на рис. 1—3²³. Во всех случаях для соединений

ТАБЛИЦА 6

Энтальпии образования ряда органических соединений кремния при 298,15 К

Соединение	ΔH_f^0 , ккал·моль ⁻¹	Ссылки
(C ₂ H ₅) ₃ SiN(C ₂ H ₅) ₂ (ж)	-88±1	43
(CH ₃) ₂ (C ₂ H ₅ O)Si(CH ₂) ₃ NH ₂ (ж)	-154±2	35
[(C ₂ H ₅) ₂ N] ₃ SiH (ж)	-131±1	43
(CH ₃) ₃ SiOOC(CH ₃) ₃ (к)	-126±3	44
(C ₂ H ₅) ₄ Si ₂ Hg (ж)	-40±1	45
CH ₃ SiCl ₃ (ж)	-145,5±1,1	31
(CH ₃) ₂ SiCl ₂ (ж)	-116,8±0,8	31
(CH ₃)HSiCl ₂ (ж)	-104,0±1,0	31
(C ₆ H ₅) ₄ Si (ж)	56,8±1,7	31
(C ₆ H ₅) ₂ SiCl ₂ (ж)	-48,2±2,7	
(C ₆ H ₅) ₃ SiCl (к)	12,5±4,1	31

ТАБЛИЦА 7

Энтальпии образования ряда органических соединений германия при 298,15 К

Соединение	ΔH_f^0 , ккал·моль ⁻¹	Ссылки
(CH ₃ O) ₄ Ge (ж)	205,5±0,4	39
(C ₂ H ₅ O) ₄ Ge (ж)	244,8±0,5	39
(C ₆ H ₅ O) ₄ Ge (ж)	112,7±1,0	39
(C ₂ H ₅) ₆ Ge ₂ O (ж)	148±4	44
(C ₂ H ₅) ₃ GeOOC(CH ₃) (ж)	120,4±1,3	44
(n-C ₄ H ₉) ₄ Ge (ж)	91,7±1,2	37
(C ₂ H ₅) ₃ GeN(C ₂ H ₅) ₂ (ж)	86±1	43
[(CH ₃) ₂ GeO] ₄ (к)	378,7±1,5	27
[(C ₂ H ₅) ₂ GeO] ₄ (к)	379,8±5,2	29
(C ₂ H ₅) ₆ Ge ₂ Hg (ж)	32±1	45
(C ₃ H ₇) ₆ Ge ₂ Hg (ж)	74±1	45

ML_n с одним и тем же лигандом и одинаковым *n* средняя энергия диссоциации связи M—L увеличивается вдоль групп периодической системы с увеличением атомного номера металла. Это особенно интересно ввиду того, что для органических соединений непереходных элементов (Э) наблюдается обратная зависимость — уменьшение средней энергии диссоциации связей Э—R в соединениях ЭR_n с одинаковыми R и *n* вдоль групп периодической системы с увеличением атомного номера элемента (рис. 4)²⁶. Ясно, что указанная закономерность для соединений переходных элементов обусловлена спецификой изменения их эффективного заряда ядра и конфигурации электронной оболочки в подгруппах периодической системы. Нами установлено, что те же противоположные закономерности наблюдаются для неорганических соединений переходных и непереходных элементов²⁶.

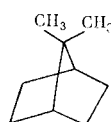
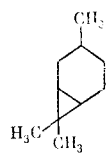
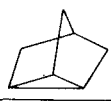
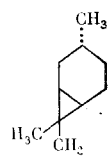
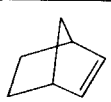
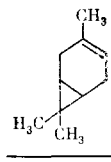
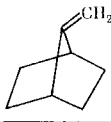
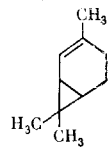
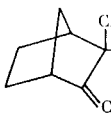
В нашей стране были измерены энтальпии сгорания и определены энтальпии образования еще 54 органических соединений металлов, в том

числе 24 различных соединений кремния, часть которых, показана в табл. 6, 14 соединений германия (табл. 7) и некоторых соединений олова, алюминия, ртути, магния. Большая часть этих работ выполнена в лабораториях Кострюкова²⁷⁻³⁰, Гаджиева³¹⁻³³, Шаулова³⁴⁻⁴² и автора⁴³⁻⁴⁷. Тельной и Рабинович написали обзор отечественных и зарубежных работ по термохимии органических соединений переходных металлов²³.

В лабораториях Лебедева⁴⁸⁻⁵² и Лебедевой⁵³⁻⁵⁷ определены энтальпии сгорания и образования ~100 азотсодержащих органических сое-

ТАБЛИЦА 8

Энтальпии образования углеводородов ряда норборнана и ряда норкарана⁵⁷⁻⁵⁹ при 298,15 К

Углеводород	ΔH_f^0 , ккал·моль ⁻¹	Углеводород	ΔH_f^0 , ккал·моль ⁻¹
<i>цис, цис</i> -Циклооктадиен-1,5 (ж)	13,78±0,33	 7,7-Диметил- норборнан (тв.)	-35,43±0,39
 <i>цис</i> -Каран (ж)	-27,72±0,55	 Нортрик- лен (тв.)	7,42±0,27
 <i>транс</i> -Каран (ж)	-28,33±0,61	 Норборнен (тв.)	9,89±0,34
 Карен-3 (ж)	-7,06±0,45	 7-метилен- норборнан (ж)	4,7±0,5
 Карен-2 (ж)	-5,41±0,57	 Камфен (тв.)	-18,01±0,53

динений различных классов. Это нитроуглеводороды, алкиламины, амиды и нитрилы кислот, нитро- и аминокислоты и другие соединения, представляющие значительный научный и прикладной интерес. Наконец, по этому разделу отметим исследования бициклических и полициклических соединений без ароматических колец, систематически проводимые Козиной и Гальченко в МГУ⁵⁶⁻⁶⁰. Ими и их сотрудниками определены энтальпии сгорания и образования ~15 веществ, главным образом ряда бицикло[2,2,1]гептана (норборнана) и ряда бицикло[4,1,0]гептана (норкарана) (табл. 8). Энергетика этих соединений представляет значительный научный интерес, а часть из них применяется в промышленности.

Всего за 1971—1975 гг. в Советском Союзе определены энтальпии образования ~95 органических соединений металлов, в других странах в сумме ~120 соединений.

III. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

В лаборатории термохимии Горьковского университета Нистратов, Шейман, Маслова определили температурную зависимость теплоемкости 12 элементоорганических соединений, в том числе 7 циклопентадиенильных соединений переходных металлов 3d-ряда, в области 5—300 К⁶⁰⁻⁶², а также 17 алкильных, карбонильных и бис-ареновых соединений металлов в области 60—300 К⁶⁰⁻⁶². Рассчитаны термодинамические функции изученных веществ; определены параметры плавления и переходов в твердом состоянии. В табл. 9 приведена энтропия элементоорганических соединений, рассчитанная по температурной зависимости теплоемкости.

ТАБЛИЦА 9

Значения термодинамических функций элементоорганических соединений при 298,15 К⁶⁰⁻⁶² (расчет по теплоемкости, измеренной в области 5—300 К)

Соединение	$H^\circ(298,15) - H^\circ(0)$ ккал·моль ⁻¹	S° кал·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Соединение	$H^\circ(298,15) - H^\circ(0)$ ккал·моль ⁻¹	S° кал·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
Hg(C ₅ H ₅) ₂	10,28	67,44	Mn(C ₅ H ₅) ₂	8,34	60,08
In(C ₅ H ₅) ₃	14,55	88,67	Co(C ₅ H ₅) ₂	7,81	56,42
Si(C ₅ H ₅) ₄	15,52	98,44	Ni(C ₅ H ₅) ₂	8,25	60,47
As(C ₅ H ₅) ₃	12,90	84,48	(C ₅ H ₅) ₂ Ti(OCOC ₅ H ₅) ₂	18,59	129,9
V(C ₅ H ₅) ₃	7,92	57,40	(C ₅ H ₅) ₂ HfCl ₂	10,27	73,27
Cr(C ₅ H ₅) ₂	7,71	56,40	(C ₅ H ₅) ₂ CrI	10,18	74,54

У дициклопентадиенильных соединений ванадия, хрома, кобальта и никеля обнаружены более или менее ярко выраженные λ-переходы в твердом состоянии, которые, как и ранее известный переход у ферроце-

ТАБЛИЦА 10

Параметры λ-переходов дициклопентадиенильных соединений переходных металлов 3d-ряда⁶³

Соединение	T, К	$\Delta H^\circ_{\text{п}}$, ккал·моль ⁻¹	$\Delta S^\circ_{\text{п}}$, ккал·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
Fe(C ₅ H ₅) ₂ *	125—200	204	1,27
Cr(C ₅ H ₅) ₂	75—140	63,3±0,8	0,61±0,01
Co(C ₅ H ₅) ₂	70—120	56,8±0,5	0,65±0,01
V(C ₅ H ₅) ₂	120—200	46,8±0,5	0,29±0,01
Ni(C ₅ H ₅) ₂	100—190	43,4±0,5	0,32±0,01

* Данные Эдвардса, Кингтона и Масона⁶³ (приведены для сравнения с параметрами λ-переходов соединений других 3d-металлов).

на⁶³, относятся к переходам типа порядок — беспорядок и обусловлены появлением заторможенного внутреннего вращения лигандов*. (На рис. 5 представлены λ-переходы хромоцена и кобальтоцена). Характерно, что по энтальпии переходов (табл. 10) указанные соединения располагаются в ряд, мало отличающийся от ряда, в который они располагаются по

* Вращение циклопентадиенильных колец, приводящее к изменению их внутримолекулярной взаимной ориентации, вызывает существенное изменение энергии взаимодействия колец соседних молекул в кристаллической решетке.

абсолютной величине отрицательного заряда на атомах металла, рассчитанного Армстронгом, Фортуне и Перкином⁶⁴. По энтропии переходов (табл. 10) определено соотношение заторможенной и заслоненной конформаций молекул в каждом из указанных четырех соединений. Для них $\Delta S_{\pi} = R \ln X < R \ln 2$, где $X = 1,39; 1,36; 1,17; 1,16$ для соединений Co, Cr, Ni, V соответственно (для ферроцена $X = 1,89$).

Интересно, что энтропия λ -перехода у дициклопентадиенилтитандибензоата⁶⁵ оказалась $\sim R \ln 4$ ($\Delta S_{\pi} = 2,75 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$). Это соот-

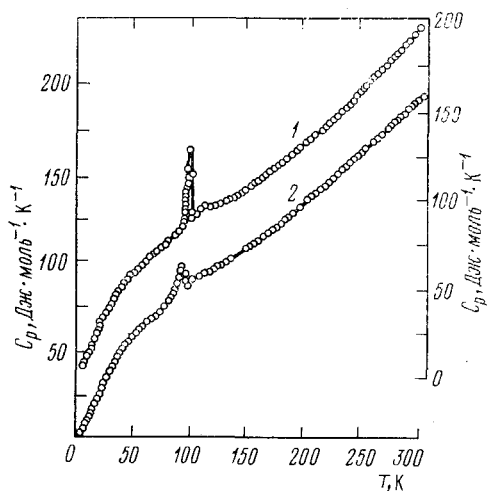


Рис. 5

Рис. 5. Проявление λ -переходов в твердом состоянии хромоцена (1) и кобальтоцена (2) на кривых температурной зависимости их теплоемкости⁶⁵

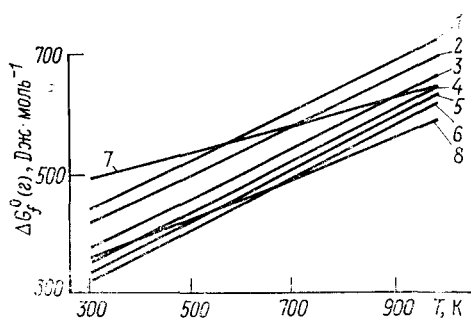


Рис. 6

Рис. 6. Графическое определение температурных областей, в которых термодинамически разрешены реакции $M (г) + 2C_5H_6 (г) \rightarrow (C_5H_5)_2M (г) + H_2 (г)$, $(C_5H_5)_2M (г) \rightarrow M (г) + 2C_5H_5 (г)$ при давлении 101,325 кПа (по энергии Гиббса образования реагентов)⁶⁵; 1—6 — $M(C_5H_5)_2$, M: 1 — Ni, 2 — Co, 3 — Mn, 4 — Cr, 5 — Fe, 6 — V; 7 — $2C_5H_5$; 8 — C_5H_6

ветствует наличию четырех конформаций молекулы выше температуры перехода при одной конформации ниже этой температуры. Можно предположить, что две из четырех конформаций осуществляются за счет заторможенного вращения циклопентадиенильных колец и две — за счет вращения бензоатных радикалов ($\Delta H_{\pi} = 392,5 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}$).

Из полученных данных об энтальпии и энтропии образования дициклопентадиенильных соединений металлов 3d-ряда рассчитана энергия Гиббса реакций их прямого синтеза из металлов и циклопентадиена, а также процессов их термораспада, представляющих интерес для получения чистых металлов. Как видно из рис. 6, точки пересечения кривых 1—6 с кривыми 7 и 8 определяют нижние пределы температурных областей, в которых при стандартном давлении для различных металлов разрешены указанные реакции. В связи с этим интересно, что исходя из аналогичных расчетов по данным^{61–63}, сотрудники академика Г. А. Разуваева (Институт химии АН СССР, Горький) выполнили прямой синтез ряда циклопентадиенильных и ареновых соединений из газообразных металлов и твердых углеводородов в вакууме при температуре жидкого азота⁶⁶.

Кострюков, Карашарли с сотр.^{67–69} изучили температурную зависимость теплоемкости и рассчитали термодинамические функции в области

12—370 К для 13 кремнийорганических соединений (силоксанов, силоцикланов, силанов), часть из которых приведена в табл. 11. Для ряда указанных соединений найдены аномалии в твердом состоянии, связанные либо с деформацией кольца кремнийкислородных связей, либо с заторможенным вращением метильных групп.

Из других работ следует отметить исследования теплоемкости ряда производных бензола в газообразном состоянии [300—670 К, (5—250) ·

ТАБЛИЦА 11

Термодинамические функции кремнийорганических соединений⁶⁷⁻⁶⁹
(вычислены по температурной зависимости теплоемкости)

Соединение	$H^0(298,15) - H^0(0)$ ккал·моль ⁻¹	$S^0(298,15)$ ккал·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
$(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$	16,71	101,4
$(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}$	24,81	181,3
$(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}[(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_2(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}$	23,41	158,4
<i>цис</i> -(CH_3) $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}[(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}](\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}$	20,34	136,5
<i>транс</i> -(CH_3) $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}[(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}](\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}$	19,81	131,1
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	10,24	68,8
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3$	10,99	70,9
<i>n</i> - $\text{Cl}_3\text{SiC}_2\text{H}_9$	11,29	78,6
$\text{Cl}_3\text{SiCH}_3\text{CN}$	8,47	58,8

·10⁵ Па], выполненные Ахундовым⁷⁰ с помощью проточного адиабатического калориметра (погрешность измерений ~0,45—0,65%); работы Колесова по измерению низкотемпературной теплоемкости фторхлорпроизводных пропана⁷¹; работы Паукова по теплоемкости замещенных гексафторбензолов⁷². Всего в рассматриваемый период времени изучена низкотемпературная теплоемкость ~70 органических веществ; из них ~50 соединений исследованы в интервале температур от 5—12 К до 300 К.

Около 30 работ посвящено расчету термодинамических функций органических соединений в идеальном газовом состоянии по молекулярным постоянным. Из них особенно следует отметить работы Шаулова^{73, 74} и Пашинкина с сотр.⁷⁵ по расчету термодинамических функций алкильных соединений элементов III—V групп и некоторых карбонилы, используемых для получения чистых металлов и полупроводниковых соединений.

Ясно, что получение данных об энтропии ~100 важных соединений принесет значительную пользу для соответствующих технологических расчетов.

IV. ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

В связи с нуждами быстро развивающейся промышленности полимеров сравнительно много сделано по термодинамике процессов их синтеза. Определены энтальпии, энтропии и энергии Гиббса процессов полимеризации 20 карбо- и гетероциклических веществ, а также металлорганических соединений. Основная часть этих работ выполнена Лебедевым

и др.⁷⁶⁻⁸⁰ в Горьковском университете, в лаборатории автора данного обзора.

Показано, что термодинамически разрешена полимеризация некоторых гетероциклических соединений, непосредственно заподимеризовать которые до сих пор не удавалось. В частности, это относится к N(β-триметилсилилэтил)этиленмину и аналогичному производному триметиленимина, которые сейчас полимеризуют косвенным путем — через комплексы с хлористым цинком. Из табл. 12 видно, что энергия Гиббса — достаточно большая отрицательная величина для полимеризации как соответствующих комплексов, так и индивидуальных иминов. Ясно, что роль комплексобразования в этих случаях заключается в понижении энергии активации процесса.

Каталитическим путем около стандартной температуры полимеризуется другой гетероцикл — 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисилациклобутан. Полимеризуются также циклопентен и 1,5-циклооктадиен, образующие новые разновидности синтетического каучука, а также гликолид, образующий полимер, применяемый для медицинских целей, и тетрагидрофуран (табл. 13). Во всех этих случаях полимеризация протекает с раскрытием цикла, причем при отсутствии агрегатных переходов энтальпия процесса близка к энергии напряжения цикла.

В изложенных работах энтальпия полимеризации определена непосредственно в калориметре или рассчитана по экспериментальным энтальпиям сгорания полимеров и мономеров. Энтропия полимеризации рассчитана по температурной зависимости теплоемкости полимеров и мономеров, измеренной от 4 или 8 К. Образцы нескольких полимеров имели сравнительно высокую степень кристалличности: полипентенамер — 40%, политетрагидрофуран — 65%, полигликолид — 67%. В этих случаях по графикам температурной зависимости теплоемкости полностью кристаллических и полностью аморфных полимеров, которые получены экстраполяцией соответствующих экспериментальных графиков для частично кристаллических образцов, вычислили разность нулевой энтропии полимеров в аморфном и кристаллическом состояниях⁸¹. Для указанных полимеров эта разность оказалась равной 3,5—4 кал·моль⁻¹·К⁻¹, что составляет примерно половину энтропии плавления тех же соединений при 100%-ной кристалличности. В качестве примера на рис. 7 представлена температурная зависимость теплоемкости политетрагидрофурана, использованная для расчета энтропии.

Наряду с реакциями полимеризации в лаборатории термохимии ГГУ, в содружестве с лабораторией академика В. В. Коршака (ИНЭОС АН СССР) и НПО «Пластмассы», Карякин и др.⁸²⁻⁸⁸ изучали термодинамику двухстадийного поликонденсационного синтеза ряда полигетероариленов, отличающихся сравнительно высокой термостойкостью. Первая стадия синтеза этих гетероциклических полимеров состоит во взаимодействии ароматических диаминов или их производных с диангидридами кислот в N,N-диметилформамиде с образованием не полностью циклического форполимера. Энтальпию этих реакций определили непосредственно в адиабатическом калориметре, а для расчета их энтропии измерили теплоемкость растворов каждого из реагентов в диметилформамиде, в зависимости от температуры при концентрациях, соответствующих условиям проведения реакций поликонденсации. Во всех случаях, различавшихся по составу исходных аминов и ангидридов, из стандартных значений энергии Гиббса этих процессов при ~298 К следует, что равновесие их практически полностью сдвинуто в сторону образования форполимеров.

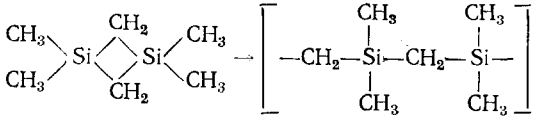
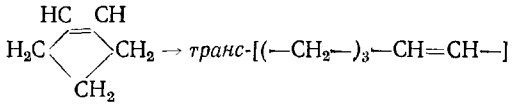
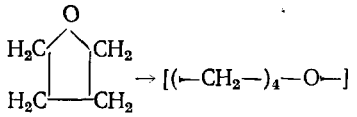
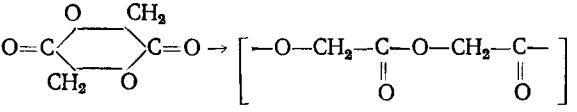
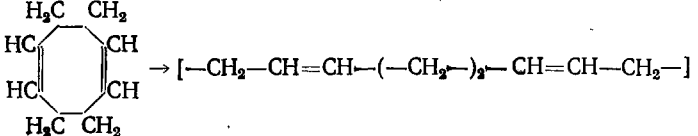
ТАБЛИЦА 12

Термодинамические параметры процессов полимеризации N (β-триметилсилилэтил) этиленимина и N (β-триметилсилилэтил)-триметиленимина непосредственно и через комплексы с хлористым цинком при 298,15 К⁷⁸

Процесс	Состояние реагентов	$-\Delta H^\circ$, ккал·моль ⁻¹	$-\Delta S^\circ$, кал·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$-\Delta G^\circ$, ккал·моль ⁻¹
$(H_3C)_3Si-CH_2-CH_2-\begin{array}{c} \diagup CH_2 \\ N \\ \diagdown CH_2 \end{array} \rightarrow \left[\begin{array}{c} -N-CH_2-CH_2- \\ \\ CH_2-CH_2-Si(CH_3)_3 \end{array} \right]$	ж → в-э	28,4	24,0	21,2
$\begin{array}{c} (H_3C)_3Si-CH_2-CH_2-\begin{array}{c} \diagup CH_2 \\ N \\ \diagdown CH_2 \end{array} \\ \swarrow ZnCl_2 \\ (H_3C)_3Si-CH_2-CH_2-\begin{array}{c} \diagup CH_2 \\ N \\ \diagdown CH_2 \end{array} \end{array} \rightarrow \left[\begin{array}{c} CH_2-CH_2-Si(CH_3)_3 \\ \\ -N-CH_2-CH_2- \\ \\ ZnCl_2 \\ \\ -N-CH_2-CH_2- \\ \\ CH_2-CH_2-Si(CH_3)_3 \end{array} \right]^{1/2}$	к → с	31,5	3,56	30,4
$(H_3C)_3Si-CH_2-CH_2-\begin{array}{c} \diagup CH_2 \\ N \\ \diagdown CH_2 \end{array} \rightarrow \left[\begin{array}{c} -N-CH_2-CH_2-CH_2- \\ \\ CH_2-CH_2-Si(CH_3)_3 \end{array} \right]$	ж → в-э	27,5	19,9	21,6
$\begin{array}{c} (H_3C)_3Si-CH_2-CH_2-\begin{array}{c} \diagup CH_2 \\ N \\ \diagdown CH_2 \end{array} \\ \swarrow ZnCl_2 \\ (H_3C)_3Si-CH_2-CH_2-\begin{array}{c} \diagup CH_2 \\ N \\ \diagdown CH_2 \end{array} \end{array} \rightarrow \left[\begin{array}{c} CH_2-CH_2-Si(CH_3)_3 \\ \\ -N-CH_2-CH_2-CH_2- \\ \\ ZnCl_2 \\ \\ -N-CH_2-CH_2-CH_2- \\ \\ CH_2-CH_2-Si(CH_3)_3 \end{array} \right]^{1/2}$	к → с	30,8	4,42	29,5

ТАБЛИЦА 13

Термодинамические параметры процессов полимеризации некоторых циклических соединений⁸⁰ при 298,15 К

Процесс	T, К	Состояние реагентов	$-\Delta H^\circ$, ккал·моль ⁻¹	$-\Delta S^\circ$, кал·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$-\Delta G^\circ$, ккал·моль ⁻¹
	298,15	ж → в-э	17,7	0,90	18,0
	298,15	ж → в-э	4,45	11,0	1,17
	298,15	ж → в-э	4,45	11,4	1,05
	550	ж → в-э	7,51	4,18	5,21
	298,15	ж → в-э	9,56	10,8	6,34

Вторая стадия синтеза представляет собой дополнительную циклизацию форполимера при повышенных температурах с выделением воды. По давлению равновесного пара воды при циклодегидратации определены константы равновесия, а по их температурной зависимости — энтальпии реакций. Из полученных результатов следует, что термодинамиче-

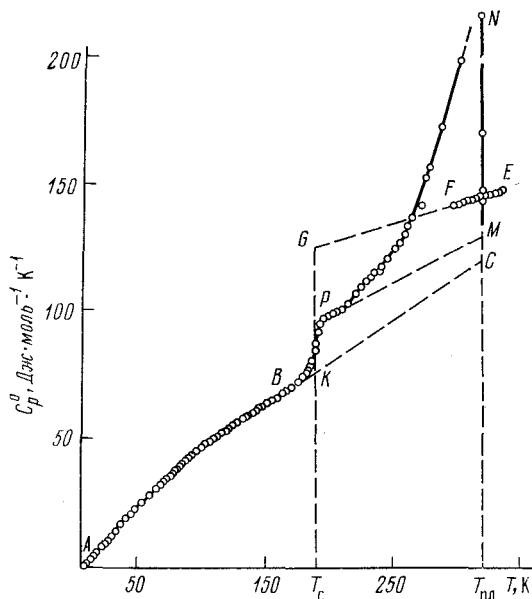
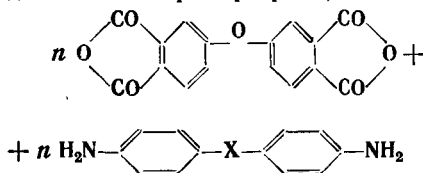


Рис. 7. Температурная зависимость теплоемкости политетрагидрофурана⁸⁰: точки — экспериментальные данные для полимера 65%-ной кристалличности; *ABKC* — для полимера 100%-ной кристалличности (экстраполяция в пренебрежении различием теплоемкостей аморфного и кристаллического полимера до расстеклования); *ABPM* — 65%-ной кристалличности, (экстраполяция); *ABGFE* — 0%-ной кристалличности (экстраполяция); T_c и $T_{пл}$ — температуры стеклования и плавления

ские критерии разрешают протекание циклодегидратации форполимеров практически до конца в широкой области температур. Однако по кинетическим причинам она до конца не идет, а образуются сополимеры конечных циклических структур и структур исходных форполимеров.

ТАБЛИЦА 14

Термодинамические параметры реакций поликонденсации⁸³:



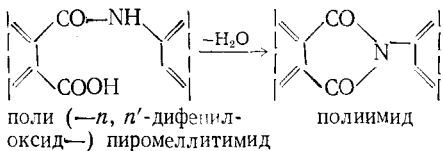
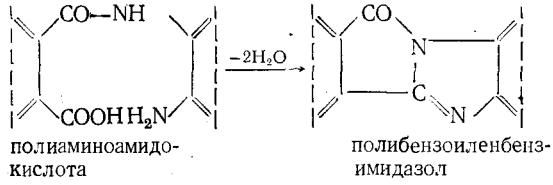
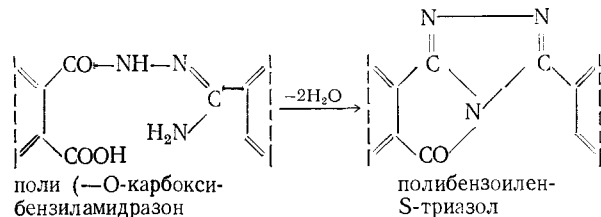
(298,15 K; растворитель — диметилформамид)

X	$-\Delta H^0$, ккал·моль ⁻¹	$-\Delta S^0$, кал·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$-\Delta G^0$, ккал·моль ⁻¹
O	30,8	46,0	17,1
O—Ph—O	30,5	—	—
—	29,4	—	—
CO	25,3	—	—
SO ₂	24,0	45,5	7,4

Предложена методика определения состава таких сополимеров по их энтальпии сгорания. В качестве примеров в табл. 14 и 15 приведены термодинамические параметры реакций получения некоторых фор- и конечных полимеров.

ТАБЛИЦА 15

Энтальпии и энергии Гиббса реакций циклодегидратации форполимеров⁸⁸ при 400K

Реакция	ΔH° , ккал·моль ⁻¹	$-\Delta G^\circ$, ккал·моль ⁻¹
 <p>поли (—<i>p</i>, <i>p'</i>—дифенил- оксид—) пиромеллитимид</p> <p>полиимид</p>	15,2	7,05
 <p>полиаминоамидо- кислота</p> <p>полибензоилбенз- имидазол</p>	14,9	27,0
 <p>поли (—О-карбокси- бензиламидразон</p> <p>полибензоил- S-триазол</p>	23,5	27,9

V. ТЕРМОДИНАМИКА РЕАКЦИЙ ПРОДУКТОВ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА И ДРУГИХ ПРОЦЕССОВ

В ряде вузов страны изучена термодинамика ~150 реакций изомеризации алканов, алкенов и их галогенпроизводных (результаты для некоторых из них представлены в табл. 16); реакций дегидрогалогенирования галогенпроизводных алканов и алкенов; реакций диспропорционирования алкенов. Экспериментальным исследованиям равновесия процессов при температурах от стандартной до 600 K и расчету термодинамических параметров реакций по константе равновесия и ее температурной зависимости посвящены работы Рожнова⁸⁹⁻⁹² (Куйбышевский политехнический институт); Андреевского и Кабо⁹³⁻⁹⁶ (Белорусский государственный университет); Васильева с сотр.⁹⁷ (Всесоюзный институт нефтехимического синтеза) и др. Часть изученных процессов уже применяется в промышленности, а другие могут быть применены. Следует особенно отметить имеющие прикладное значение работы по определению термодинамических параметров ряда реакций пиролиза бензола⁹⁸; синтеза 4,4-диметилдиоксана-1,3 из изобутилена и формальдегида и превращения его в изопрен⁹⁹; синтеза алкиленкарбонатов⁹⁷, фреонов-11 и -12¹⁰⁰, а также исследование равновесия отдельных стадий образования изопрена и пиперилена из изоамилена¹⁰¹ и др.

Интенсивно велась в нашей стране исследования термохимии процессов комплексообразования органических веществ. Гурьяновой и Гольдштейн с сотр. (Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова) исследовано комплексообразование эфиров, сульфидов, селенидов, аминов, фенолов, фосфорорганических соединений с алкильными соединениями бора, алюминия, галогенидами элементов и другими веществами (подробно см. монографию¹⁰²).

ТАБЛИЦА 16

Энтальпии и энтропии реакций изомеризации алканов, алкенов и их галогенпроизводных⁹²⁻⁹⁶

Реакция	Условия	$\overline{\Delta H^\circ}$, ккал·моль ⁻¹	$\overline{\Delta S^\circ}$, кал·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
$\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3-\text{CHBr}-\text{CH}_3$ $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}-\text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3-\text{CBr}-\text{CH}_3$	273—583 К; (ж) 273—526 К; (ж)	$-2,86 \pm 0,13$ $-3,800 \pm 0,160$	$-3,66 \pm 0,38$ $-5,8 \pm 0,5$
CH_3 $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3 \rightleftharpoons$ $\text{CH}_2\text{Cl}-(\text{CH}_2)_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ <i>эритро</i> - $\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CHCl}-\text{CH}_2-$ $-\text{CH}_3 \rightleftharpoons$ <i>мезо</i> - $\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_2-$ $-\text{CHCl}-\text{CH}_3$	273—363 К; (ж) 273—373 К; (ж)	$-0,530 \pm 0,030$ $1,890 \pm 0,100$	$0,90 \pm 0,09$ $2,43 \pm 0,32$
CH_3 $\text{CH}_2=\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ CH_3	273—516 К; (г), 101 кПа	$-1,13 \pm 0,15$	$-0,30 \pm 0,35$
CH_3 $\text{CH}_3-\text{CCl}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ $-\text{CHCl}-\text{CH}_3$	273—373 К; (ж)	$1,89 \pm 0,05$	$1,75 \pm 0,2$

В лаборатории термохимии ГГУ Цветков и др. выполнили серию исследований по термохимии взаимодействия алкильных соединений элементов III—V групп периодической системы между собой^{103, 104}. Соответствующие комплексы представляют интерес в связи с тем, что возможно получение из них полупроводниковых соединений. Большое число работ по термохимии комплексов с водородной связью подробно описаны в недавно вышедшем обзоре¹⁰⁵.

VI. РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ — ПАР ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

За 1971—1975 гг. опубликованы данные о давлении пара и энтальпиях испарения и сублимации ~500 веществ (работы Карапетьянца с сотр., по прецизионному измерению и приближенному расчету давления пара многих кремний-, олово- и германийорганических соединений¹⁰⁶⁻¹⁰⁸; ряд работ по изучению давления пара линейных и циклических олигоорганосилоксанов и других кремнийорганических соединений с различными заместителями у атома кремния^{109, 110}; исследования Гальченко и Лебедева с сотр. по непосредственному определению энтальпии сублимации борорганических соединений¹¹¹; работы Девятых с сотр. по изучению давления пара циклопентадиенильных соединений лантаноидов¹¹²; Рабиновича, Кириянова и др. — по давлению пара циклопентадиенильных соединений переходных металлов 3d-ряда^{20, 21}; Баева (Белорусский технологический институт) — по давлению пара алкильных соединений непременных элементов¹¹³ и карбониллов металлов¹¹⁴, а также ряда других исследователей.

Из перечня соединений, давление пара которых изучено, ясно, что они представляют как научный, так и прикладной интерес. В частности, полученные данные об энтальпиях испарения и сублимации использованы в ряде работ для расчета энтальпий образования соединений в газообразном состоянии по их экспериментальным энтальпиям образования в конденсированном состоянии*.

* Именно поэтому мы здесь кратко остановились на работах по изучению давления пара органических соединений, тогда как исследования фазовых равновесий в многокомпонентных системах не рассмотрены.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Колесов, Докт. дисс., МГУ, М., 1970.
2. Г. Л. Гальченко, Докт. дисс., МГУ, М., 1972.
3. В. П. Нистратов, Канд. дисс., ГГУ, Горький, 1975.
4. Б. В. Лебедев, В. Я. Литягов, Межвуз. сб. Термодинамика органических соединений, Изд. ГГУ, Горький, 1976, вып. 5, стр. 89.
5. Л. Н. Гальперин, Ю. Р. Колесов, Ж. физ. химии, 44, 525 (1970).
6. В. П. Колесов, Труды по химии и хим. технологии (Горький), 1972, вып. 2, стр. 3.
7. Г. Л. Гальченко, В. К. Павлович, Л. М. Ковба, Там же, 1974, вып. 1, стр. 3.
8. Г. Л. Гальченко, Ю. А. Лебедев, Е. А. Мирошниченко, В. К. Павлович, В. И. Станко, Межвуз. сб. Термодинамика органических соединений, Изд. ГГУ, Горький, 1976, вып. 5, стр. 3.
9. В. П. Колесов, в сб. Современные проблемы физической химии, Изд. МГУ, М., 1972, вып. 6, стр. 104.
10. Г. М. Славуцкая, В. П. Колесов, С. Б. Борисов, Ж. физ. химии, 48, 785 (1974).
11. В. П. Колесов, Г. М. Славуцкая, Т. С. Пашина, VI Всесоюз. конф. по калориметрии, Расширен. тезисы, доклады, «Мецниереба», Тбилиси, 1973, стр. 118.
12. В. П. Колесов, Г. М. Славуцкая, Ю. И. Александров, В. П. Варганов, Г. А. Новиков, Ж. физ. химии, 48, 790 (1974).
13. В. П. Колесов, Г. М. Славуцкая, Т. С. Пашина, Деп. ВИНТИ, № 3819—71 (1971).
14. В. П. Колесов, Успехи химии, 47, 1145 (1978).
15. Г. Л. Гальченко, В. К. Павлович, Л. М. Ковба, В. И. Станко, Ю. В. Гольяпин, А. И. Климова, Ю. А. Лебедев, Е. А. Мирошниченко, Труды по химии и хим. технологии (Горький), 1974, вып. 1, стр. 3.
16. Г. Л. Гальченко, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 200.
17. Нгуен Зань Ни, Канд. дисс. МГУ, М., 1976.
18. Б. И. Тельной, И. Б. Рабинович, В. Н. Латяева, А. И. Линева, ДАН СССР, 197, 1384 (1971).
19. Г. Г. Девярых, И. Б. Рабинович, В. И. Тельной, Г. К. Борисов, Л. Ф. Зюзина, Там же, 217, 609 (1974).
20. В. И. Тельной, И. Б. Рабинович, К. В. Кирьянов, А. С. Смирнов, Там же, 231, 903 (1976).
21. К. В. Кирьянов, В. И. Тельной, Г. А. Васильева, И. Б. Рабинович, Там же, 231, 130 (1976).
22. В. И. Тельной, К. В. Кирьянов, В. И. Еромолаев, И. Б. Рабинович, Труды по химии и хим. технологии (Горький), 1975, вып. 4, стр. 3.
23. В. И. Тельной, И. Б. Рабинович, Успехи химии, 46, 1337 (1977).
24. М. С. Шейман, В. И. Чернова, В. В. Захаров, И. Б. Рабинович, Труды по химии и хим. технология (Горький), 1974, вып. 1, стр. 78.
25. В. М. Харчевников, Канд. дисс., ГГУ, Горький, 1975.
26. И. Б. Рабинович, В. И. Тельной, В. П. Нистратов, Труды по химии и хим. технологии (Горький), 1972, вып. 2, стр. 30.
27. В. Г. Генцель, Е. А. Волчкова, Д. Д. Смольянинова, И. Л. Лопаткина, Ю. Х. Шаулов, Ж. физ. химии, 46, 1837 (1972).
28. Р. М. Айзатулова, В. Г. Генцель, VI Всесоюз. конф. по калориметрии. Расширенные тезисы докладов, «Мецниереба», Тбилиси, 1973, стр. 133.
29. В. Г. Генцель, Л. И. Топоркова, Ю. Х. Шаулов, Д. Д. Смольянинова, Ж. физ. химии, 48, 1837 (1974).
30. В. Г. Генцель, Н. В. Демидова, Е. Н. Бурдасов, Э. А. Волнина, Л. Е. Гусельников, II Всесоюз. конф. по термодинамике органических соединений, Тезисы докладов, Изд. ГГУ, Горький; 1976, стр. 7.
31. С. Н. Гаджиев, Докт. дисс., МГУ, М., 1972.
32. Г. Г. Нуруллаев, С. Н. Гаджиев, Азерб. хим. ж., 1975, № 2, 28.
33. Г. Н. Нуруллаев, Канд. дисс., Институт физики АН Азерб. ССР, Баку, 1975.
34. Ю. Б. Наджафов, В. Б. Лосев, Ю. Х. Шаулов, Д. Д. Смольянинова, Ж. физ. химии, 48, 1837 (1974).
35. Ю. Х. Шаулов, В. Г. Генцель, Р. М. Айзатулова, Г. С. Песоцкий, Там же, 46, 2379 (1972).
36. Е. А. Волчкова, Д. Д. Смольянинова, В. Г. Генцель, И. Л. Лопаткина, Ю. Х. Шаулов, Там же, 46, 1837 (1972).
37. Ю. Х. Шаулов, В. Г. Генцель, Р. М. Айзатулова, Н. В. Петрова, Там же, 46, 2382 (1972).
38. В. Г. Генцель, Е. А. Волчкова, Р. М. Айзатулова, Ю. Х. Шаулов, Там же, 47, 1133 (1973).
39. В. Г. Генцель, А. И. Топоркова, Ю. Х. Шаулов, Л. Д. Смольянинова, Там же, 48, 1837 (1974).
40. А. М. Мосин, Ю. Х. Шаулов, Там же, 46, 1834 (1972).

41. Д. Д. Смольянинова, Ю. Х. Шаулов, Там же, 49, 1401 (1975).
42. А. М. Мосин, Ю. Х. Шаулов, Н. И. Андреева, Там же, 48, 2356 (1974).
43. Г. М. Кольякова, И. Б. Рабинович, Н. С. Вязанкин, ДАН СССР, 200, 111 (1971).
44. Е. Г. Кипарисова, И. Б. Рабинович, Ю. А. Александров, Там же, 200, 1116 (1971).
45. Г. М. Кольякова, И. Б. Рабинович, Н. С. Вязанкин, Е. Н. Гладышев, Там же, 204, 356 (1972).
46. Б. В. Лебедев, Л. Я. Цветкова, Е. Г. Кипарисова, В. И. Милов, Ж. физ. химии, 49, 1592 (1975).
47. Г. М. Кольякова, И. Б. Рабинович, Е. Н. Зорина, ДАН СССР, 209, 616 (1973).
48. Ю. К. Кнобель, Ю. А. Лебедев, Там же, 198, 1121 (1971).
49. В. И. Пепекин, Р. Г. Гафуров, Ю. А. Лебедев, Л. Т. Ероменко, Е. М. Согомонян, А. Я. Апин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 318.
50. В. И. Пепекин, В. П. Лебедев, А. А. Балепин, Ю. А. Лебедев, ДАН СССР, 221, 1118 (1975).
51. В. И. Пепекин, Ю. А. Лебедев, А. Я. Апин, Там же, 208, 153 (1973).
52. В. И. Пепекин, В. Я. Нацibuллин, Л. Т. Ероменко, Ю. А. Лебедев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 2204.
53. Н. Д. Лебедева, Ю. А. Катин, Ж. прикл. химии, 45, 2009 (1973).
54. Н. Д. Лебедева, Л. Ф. Назарова, в сб. Работы по термодинамике и кинетике химических процессов, «Химия», Л., 1974, стр. 43.
55. Н. Д. Лебедева, Н. М. Гутнер, Н. Н. Киселева, Ж. орг. химии, 12, 1618 (1976).
56. Н. Д. Лебедева, В. Л. Рядненко, Н. М. Гутнер, Н. Н. Киселева, Межвуз. сб. Термодинамика органических соединений, Изд. ГГУ, Горький, 1976, вып. 5, стр. 12.
57. М. П. Козина, в сб. Современные проблемы физической химии, Изд. МГУ, М., 1976, вып. 9, стр. 198.
58. М. П. Козина, Л. В. Бычихина, Г. Л. Гальченко, Е. М. Мильвицкая, М. Ордубати, А. Ф. Плате, ДАН СССР, 222, 1105 (1976).
59. М. П. Козина, В. А. Алещина, Г. Л. Гальченко, Э. Ф. Буйлова, И. И. Бандышев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 14.
60. В. А. Маслова, Канд. дисс., ГГУ, Горький, 1973.
61. В. А. Маслова, И. Б. Рабинович, Труды по химии и хим. технологии, (Горький), 1974, вып. 1, стр. 40.
62. I. B. Rabinovich, V. P. Nistratov, M. S. Shaiman, G. V. Burchalova, II Quatirieme conference internationale de thermodynamique chimique, Montpellier, France, 1975, p. 136.
63. J. W. Edwards, G. L. Kington, R. Mason, Trans. Faraday Soc., 56, 660, (1960).
64. D. R. Armstrong, R. Fortune, P. C. Perkin, J. Organometall. Chem., 111, 197 (1976).
65. В. П. Нустратов, Канд. дисс., ГГУ, Горький, 1975.
66. Г. А. Домрачев, В. Д. Зиновьев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 1429.
67. З. А. Гусейнов, К. А. Карашарли, О. И. Джафаров, Г. Г. Нуруллаев, Н. С. Наметкин, Л. Е. Гусельников: Э. А. Волнина, Е. Н. Бурдасов, В. М. Вдовин, ДАН СССР, 222, 1369 (1975).
68. С. А. Махтиев, К. А. Карашарли, О. И. Джафаров, А. Г. Кузнецова, Ж. физ. химии, 49, 2578 (1975).
69. Х. И. Гейдаров, О. И. Джафаров, К. А. Карашарли, В. Н. Кострюков, Там же, 50, 1112 (1976).
70. Т. С. Ахундов, Ч. И. Султанов, Изв. вузов, Нефть и газ, 1975, № 11, 50.
71. В. П. Колесов, В. Н. Воробьев, ДАН СССР, 203, 116 (1972).
72. Н. К. Мороз, И. Е. Пауков, С. И. Жидко, в сб. Физика твердого тела, Красноярск, 1974, стр. 313.
73. А. М. Мосин, Ю. Х. Шаулов, Ж. физ. химии, 49, 240 (1975).
74. А. М. Мосин, Ю. Х. Шаулов, Там же, 50, 1325 (1976).
75. А. С. Малкова, А. С. Пашинкин, Там же, 49, 2160 (1976).
76. И. Б. Рабинович, Б. В. Лебедев, Л. Я. Цветкова, Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, В. С. Хотимский, Е. Г. Кипарисова, Высокомолек. соед., 17A, 1421 (1975).
77. B. V. Lebedev, I. B. Rabinovich, Preprints of papers presented at the International Symposium on Macromolecules, Madrid, 1974, p. 689.
78. Б. В. Лебедев, И. Б. Рабинович, ДАН СССР, 235, 858 (1977).
79. Б. В. Лебедев, И. Б. Рабинович, В. Я. Литягов, Ю. В. Коршак, В. М. Кутейников, Высокомолек. соед., 18A, 2444 (1976).
80. Б. В. Лебедев, Докт. дисс. ГГУ, Горький, 1979.
81. Б. В. Лебедев, И. Б. Рабинович, Высокомол. соед., 18B, 416 (1976).
82. И. Б. Рабинович, Н. В. Карякин, Н. Г. Бажан, Г. И. Бусыгина, Б. М. Арон, В. В. Коршак, А. Л. Русанов, С. Н. Леонтьева, Ф. Ф. Ниязи, ДАН СССР, 218, 1115 (1974).
83. Н. В. Карякин, И. Б. Рабинович, Н. Г. Пальцева, Высокомолек. соед., 20A, 2025 (1978).
84. Н. В. Карякин, И. Б. Рабинович, В. В. Коршак, А. Л. Русанов, А. Н. Мочалов, Д. С. Тугуши, В. Н. Сапожников, Там же, 16A, 691 (1974).

85. Н. В. Карякин, И. Б. Рабинович, Г. П. Камелова, А. Н. Мочалов, Г. М. Цейтлин, В. Н. Кулагин, В. В. Коршак, Там же, 17А, 983 (1975).
86. Н. В. Карякин, И. Б. Рабинович, А. Н. Мочалов, В. Н. Сапожников, Г. Л. Берестнева, С. А. Астафьев, В. В. Коршак, Там же, 17А, 1888 (1975).
87. Н. В. Карякин, С. Г. Кунявская, В. Н. Сапожников, Л. Б. Соколов, Г. А. Кузнецов, И. Б. Рабинович, Труды по химии и хим. технологии (Горький), 1974, вып. 2, стр. 134.
88. И. Б. Рабинович, Н. В. Карякин, А. Н. Мочалов, В. Н. Сапожников, Л. И. Павлинов, М. С. Шейман, Г. П. Крылова, Е. Г. Кипарисова, А. Л. Русанов, V Всесоюз. конф. по калориметрии, Расширен. тезисы докладов, МГУ, М., 1971, стр. 130.
89. А. М. Рожнов, Р. И. Черкасова, С. Я. Карасева, Л. Б. Никишина, Ж. физ. химии, 48, 1868 (1974).
90. С. В. Леванова, Р. М. Родова, Л. А. Шевцова, А. М. Рожнов, Там же, 49, 76 (1975).
91. В. Р. Мерджанов, В. И. Аленин, Т. Н. Нестерова, А. М. Рожнов, Там же, 50, 1345 (1976).
92. А. М. Рожнов, Докт. дисс., Куйбышевский политехн. институт, Куйбышев, 1975.
93. И. А. Юрина, Г. Я. Кабо, Д. Н. Андреевский, Нефтехимия, 14, 688 (1974).
94. Д. Н. Андреевский, Г. Я. Кабо, Г. Е. Есипенко, Ж. физ. химии, 48, 1614 (1974).
95. Г. Я. Кабо, Г. Е. Есипенко, Г. Н. Розанов, VI Всесоюз. конф. по калориметрии, Расширен. тезисы докладов, «Мецниереба», Тбилиси, 1973, стр. 151.
96. И. А. Юриш, Г. Я. Кабо, Ж. физ. химии, 50, 558 (1976).
97. И. А. Васильев, А. Д. Корхов, Труды по химии и хим. технологии (Горький), 1974, вып. 1, стр. 103.
98. Л. Х. Винокуров, В. М. Гропянов, А. Д. Кокурин, А. С. Слепченко, Б. Ф. Юдин, Ж. прикл. химии, 46, 2287 (1973).
99. Т. Ф. Васильева, И. А. Васильев, Г. А. Тимофеев, VI Всесоюз. конф. по калориметрии, Расширен. тезисы докладов, «Мецниереба», Тбилиси, 1973, стр. 175.
100. Г. П. Черник, Ж. физ. химии, 48, 2612 (1974).
101. В. М. Богданов, в сб. Физическая химия, Ярославский политехн. институт, Ярославль, 1974, стр. 47.
102. Е. Н. Гурьянова, И. П. Гольдштейн, И. П. Ромм, Донорно-акцепторная связь, «Химия», М., 1973.
103. В. Г. Цветков, Б. И. Козыркин, К. К. Фукин, Р. Ф. Галлиуллина, В. Т. Бычков, II Всесоюз. конф. по термодинамике органических соединений, Тезисы докладов, Изд. ГГУ, Горький, 1976, стр. 9.
104. В. Г. Цветков, Н. В. Новоселова, Б. Г. Грибов, Труды по химии и хим. технологии (Горький), 1972, вып. 2, стр. 65.
105. Е. Н. Гурьянова, И. П. Гольдштейн, Успехи химии, 45, 1568 (1976).
106. А. К. Гончаров, Канд. дисс. МХТИ им. Менделеева, М., 1970.
107. В. Б. Соколов, Канд. дисс., МХТИ им. Менделеева, М., 1974.
108. Г. П. Брагин, Канд. дисс., МХТИ им. Менделеева, М., 1975.
109. В. Е. Дицент, И. И. Скороходов, М. Н. Золотарева, Н. А. Терентьева, В. В. Стегалкина, Ж. физ. химии, 50, 1906 (1976).
110. З. А. Гусейнов, К. А. Карашарли, О. И. Джафаров, Г. Г. Нуруллаев, Н. С. Наметкин, ДАН СССР, 222, 1369 (1975).
111. Е. А. Мирошниченко, В. К. Павлович, Ю. А. Лебедев, В. И. Станко, Г. Л. Гальченко, Межвуз. сб. Термодинамика органических соединений, Изд. ГГУ, Горький, 1976, вып. 5, стр. 3.
112. Г. Г. Девярых, Г. К. Борисов, ДАН СССР, 212, 127 (1973).
113. А. К. Баев, И. Л. Гайдым, Ж. физ. химии, 48, 1884 (1974).
114. В. В. Демьянчук, А. К. Баев, Н. Е. Колобова, К. Н. Анисимов, V Междунар. конгресс по металлоорганической химии, Тезисы докладов, т. 2, Изд. ВИНТИ, М., 1971, стр. 275.

Институт химии при Горьковском
государственном университете