

талью является симметричная орбиталь a_1 (ПИ - 14,85 эВ), а следующей - антисимметричная орбиталь b_2 (ПИ - 13,73 эВ) (рис. 2, б).

Первый ПИ у оксирана на 1,5 эВ выше, чем у тирана. Это приводит к тому, что в ФЭС глицидиловых эфиров (рис. 1, в-е) первая полоса обусловлена не ионизацией орбитали неподеленной пары гетероатома, как это было у триглицидиловых эфиров. Первая полоса в ФЭС исследуемых глицидиловых эфиров порождена ионизацией орбитали неподеленной пары кислорода, не принадлежащего кольцу (no_p). Именение энергии орбитали no_p у триглицидиловых и глицидиловых эфиров сходно. Вторая полоса в ФЭС глицидиловых эфиров связана с ионизацией МО неподеленной пары кислорода трехчленного кольца (no_k). Незначительное уменьшение ПИ этой МО находится в отличие от триглицидилового эфира в пределах погрешности измерений. Таким образом, эфирные заместители оказывают более сильное влияние на орбиталь неподеленной пары серы (ns) по сравнению с no_k .

Вторая полоса в ФЭС аллиглицидилового эфира (V) (рис. 1, в) значительно шире, чем у других исследуемых глицидиловых эфиров. Очевидно, это вызвано тем, что вклад в эту полосу дают два процесса ионизации: ионизация no_p , как у остальных глицидиловых эфиров и ионизация с ns -орбитали.

Следующая полоса ФЭС отнесена нами к ионизации a_1 -орбитали. Причем у глицидиловых эфиров вновь прослеживается сходное с триглицидиловыми эфирами изменение ПИ МО при различном замещении. У молекулы (I) определить ПИ a_1 -орбитали с достаточной точностью нам не удалось.

Полоса 12,00 эВ у (IV) нами отнесена к ионизации σ_{CH} связи эфирного заместителя (11,91 [10] у диметилового эфира).

Отсутствие корреляции между первыми ПИ, константами скорости реакции раскрытия триглицидиловых эфиров фенолами [11] указывает на то, что на направление и скорость раскрытия кольца влияет не только электроотрицательность заместителей, но и полная энергия совокупности фронтальных орбиталей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пактер М. К., Горб Л. Г., Никонова Л. П., Шолой И. М. Докл. АН УССР, 1984, т. Б, № 8, с. 45.
2. Тищенко И. Г., Ревинский И. Ф., Придир Н. Вестн. БГУ, 1980, т. 2, с. 18.
3. Schwartz H. V. J. Org. Chem., 1968, v. 33, № 7, p. 2895.
4. Schweig A., Thiel W. Chem. Phys. Lett., 1973, v. 21, № 3, p. 541.
5. Aue D. H. et al. J. Am. Chem. Soc., 1980, v. 102, № 18, p. 5151.
6. Baker A. D. et al. Anal. Chem., 1971, v. 43, № 3, p. 375.
7. McAlduff E. J., Houk K. N. Can. J. Chem., 1977, v. 55, № 2, p. 318.
8. Van Zyl G. et al. J. Am. Chem. Soc., 1953, v. 75, № 20, p. 5002.
9. Головин А. В., Аюпан М. Е., Вилесов Ф. И., Сергеев Ю. Л. Приборы и техника эксперимента, 1979, № 6, с. 123.
10. Rao C. M. R., Basu P. K., Hegde M. S. Appl. Spectrosc. Rev., 1979, v. 15, № 1, p. 1.
11. Веризова Т. В., Вьюнов К. А., Родин А. А., Гунан А. И. Журн. орг. химии, 1983, т. 19, № 11, с. 2424.

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета
Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
28.VII.1983.

УДК 536.653:669.6'89

ПАРЦИАЛЬНЫЕ И ИНТЕГРАЛЬНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ЖИДКИХ СПЛАВОВ СТРОНЦИЯ И БАРИЯ С ОЛОВОМ

Есин Ю. О., Литовский В. В., Демин С. Е., Петрушевский М. С.

Калориметрическим методом определены изотермы концентрационных зависимостей энтальпий образования жидких бинарных сплавов стронция (до 50 ат.% Sr) и бария (до 45 ат.% Ba) с оловом при 1773 К.

Несмотря на имеющиеся в литературе сведения о теплотах образования сплавов стронция и бария с оловом [1], данные о концентрационных зависимостях парциальных и интегральных энтальпий образования жидких сплавов в высокотемпературной области отсутствуют. В связи с этим в высокотемпературном герметическом калориметре с изотермической оболочкой изучались концентрационные зависимости парциальных и интегральных энтальпий образования жидких сплавов стронция (от 0 до 50 ат.% Sr) и бария (от 0 до 45 ат.% Ba) с оловом при 1773 К. Описание калориметра, методики проведения экспериментов и расчета парциальных энтальпий растворения компонентов в жидких сплавах по результатам

калориметрических материалов исп. во марки «ч.д.» сфере спектра для расчета де стронция замес ные данные облюсь, что конц воев стронция с

для системы ба

Значения парц сплавов стронци предположени чности 0,05) п

Парциальные сплавов

x	$-\Delta$
0,00	111
0,05	114
0,10	111
0,15	106
0,20	100
0,25	92
0,30	82
0,35	72
0,40	60
0,45	48
0,50	38

Из приведе рения стронци: ± 4 кДж/г-ат. Р стемы стронци $\pm 0,6$ кДж/г-ат /г-ат (получени первых теплот при 775 К соо ваний.

1. Guadagno J.
2. Горбунов Ю. УПИ, 1974
3. Колесников вещания п
4. Есин Ю. О.,
5. Hultgren R., dynamic P
6. Эллиот Д. Ф сов. М.: А

Уральский пол им. С. М. Киро Свердловск

Свердловский г педагогический

ошой — анти-
одит к тому,
она не пони-
лицидальных
сидела пони-
ольцу (ρ_{02}).
вских эфиров
изацией МО
льное умень-
в пределах
лают более
нито с ρ_{02}
значительно
это вызвано
и ρ_{02} , как у

ричем у гли-
ми эфирами
редельте ПИ

прного заме-

сти реакции
о на направ-
тельность за-

УССР, 1981,

с. 18.

ы и техника

15, № 1, р. 1.
химии, 1983.

в редакцию.
26.VII.1983.

НИЯ

ий М. С.

адном-
сплавов
1773 К.

вания спла-
звисимостях
в высоко-
турном гер-
трационные
ых сплавов
при 1773 К.
осчета пар-
результатам

калориметрических измерений приведены в работах [2-4]. В качестве исходных материалов использовались металлический стронций (99,98%), барий (99,9%) и олово марки «ч.д.а.» (99,99%). Измерения проводились в корундовых тиглях в атмосфере спектрально чистого гелия при избыточном давлении в 0,5 атм. Необходимые для расчета данные об измененных энтальпий чистых компонентов для олова и стронция заимствовались из справочника [5], для бария — из [6]. Экспериментальные данные обрабатывались методом наименьших квадратов [3]. При этом выяснилось, что концентрационные зависимости энтальпий образования (кДж/г-ат) сплавов стронция с оловом ($0 \leq x_{Sr} \leq 0,50$) могут быть описаны выражениями

$$\begin{aligned} \Delta \bar{H}_{Sn} &= x_{Sr}^2(0,6481 - 223,3x - 491,8x^2 + 641,1x^3), \\ \Delta \bar{H}_{Sr} &= (1 - x_{Sr})^2(-114,7 - 230,6x - 11,0x^2 + 641,1x^3), \\ \Delta H &= x_{Sr}(1 - x_{Sr})(-114,7 - 115,3x - 3,867x^2 + 160,3x^3), \end{aligned}$$

для системы барий — олово ($0 \leq x_{Ba} \leq 0,45$) выражениями

$$\begin{aligned} \Delta \bar{H}_{Sn} &= x_{Ba}^2(82,9 - 2220x + 12760x^2 - 26990x^3 + 17030x^4), \\ \Delta \bar{H}_{Ba} &= (1 - x_{Ba})^2(-115,0 - 395,8x + 2736x^2 - 13370x^3 + 17030x^4), \\ \Delta H &= x_{Ba}(1 - x_{Ba})(-115,0 - 197,9x + 912,0x^2 - 3343x^3 + 3405x^4). \end{aligned}$$

Значения парциальных и интегральных энтальпий образования жидких бинарных сплавов стронция и бария с оловом и их доверительные интервалы, полученные в предположении нормального закона распределения погрешностей (при уровне значимости 0,05) приведены в таблице.

Парциальные и интегральные энтальпии образования, кДж/г-ат, жидких бинарных сплавов стронция и бария с оловом из чистых компонентов при 1773 К (x, ат. доли Sr или Ba соответственно)

x	$-\Delta \bar{H}_{Sr}$	$-\Delta \bar{H}_{Sn}$	$-\Delta H$	$-\Delta \bar{H}_{Ba}$	$-\Delta \bar{H}_{Sn}$	$-\Delta H$
		Sr-Sn			Ba-Sn	
0,00	115±5	0	0	115±4	0	0
0,05	114±2	0,03±0,09	5,7±0,1	117±2	0,01±0,09	5,8±0,1
0,10	111±2	0,3±0,2	11,3±0,2	113±2	0,4±0,2	11,6±0,1
0,15	106±2	0,9±0,3	16,8±0,3	108±1	1,0±0,2	17,1±0,2
0,20	100±2	2,3±0,3	21,9±0,3	105±1	1,6±0,3	22,3±0,2
0,25	92±2	4,7±0,5	26,5±0,4	104±1	1,8±0,4	27,5±0,3
0,30	82±2	8,7±0,7	30,5±0,4	103±1	2,3±0,5	32,6±0,3
0,35	72±2	16,5±0,8	33,8±0,4	100±1	4,0±0,6	37,5±0,3
0,40	60±2	20,2±0,9	36,3±0,5	92±1	8,7±0,8	42,0±0,3
0,45	49±2	28,6±1,2	37,8±0,5	79±1,3	18,8±0,9	45,6±0,3
0,50	38±3	38,4±2,1	38,3±0,6			

Из приведенных данных следует, что первые парциальные энтальпии растворения стронция и бария в жидком олове равны соответственно -115 ± 5 и -115 ± 4 кДж/г-ат. Минимальное значение интегральной энтальпии образования для системы стронций — олово достигается в исследованной области и составляет $-38,3 \pm 0,6$ кДж/г-ат при 50 ат.% Sr, для системы барий — олово значения $-48,0 \pm 0,5$ кДж/г-ат (полученное экстраполяцией) приходится на состав 52 ат.% Ba. Данные [1] о первых теплотах растворения Ba и Sr в олове ($-41,41 \pm 0,39$ и $-35,08 \pm 0,38$ ккал/г-ат при 775 К соответственно) находятся в согласии с результатами наших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Guadagno J. R., Pool M. J., Shen S. S. Met. Trans., 1970, v 1, № 6, p. 1779.
2. Горбунов Ю. В., Есин Ю. О. В кн.: Физические свойства металлов и сплавов. Тр. УПИ, 1974, № 231.
3. Колесников С. П., Есин Ю. О., Гельд П. В. В кн.: Материалы IV Всесоюзного совещания по термодинамике металлических сплавов. Ч. 1. Алма-Ата, 1979, с. 75.
4. Есин Ю. О., Гельд П. В. Теплофизика высоких температур, 1974, т. 12, с. 887.
5. Hultgren R., Desai P. D., Hawkins D. T. et al. In: Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements, Metal Park, Ohio; Amer. Soc. Met., 1973.
6. Эллмер Д. Ф., Глейзер М., Рамакришна В. Термохимия сталеплавильных процессов. М.: Металлургия, 1969.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступила в редакцию
26.VII.1983

Свердловский государственный
педагогический институт