Вычисленные по ТГ-данным значения $E_{акт}$ для участков С—Д и Е—F, экстраполированные к нулевой скорости нагрева (изотермический режим), соответственно равны: 4,4 и 26 кДж/моль.

Отмеченные особенности в термическом поведении $C_{7,7}FeCl_3$ объясняют наличие ряда участков на графике $\Delta l/l_0=f(T)$: в частности, причиной зафиксированного термомеханического разрушения образца соединения является выделение газообразного хлора.

На основании результатов ТА можно сделать следующие выводы относительно поведения $C_{7,7}FeCl_3$ в условиях теплового воздействия на соединение. При нагреве $C_{7,7}FeCl_3$ из него первоначально удаляются HCl и H_2O, при более высоких температурах — $FeCl_3$, причем на процесс его удаления накладывается протекание в материале твердофазного термостимулированного превращения (которое имеет обратимый характер), при дальнейшем нагреве ССГ в нем протекает реакция разложения $FeCl_3$ в межплоскостном пространстве графитового каркаса на $FeCl_2$ и Cl_2 и выделение газообразного хлора ведет к термомеханическому разрушению исследуемого материала.

Указанные особенности в термическом поведении $C_{7,7}FeCl_3$ характерны и для изученного нами ранее ССГ-$FeCl_3$ второй ступени состава $C_{11,83}FeCl_3$ [15], что ставит под сомнение результаты [4], где отмечалась термостабильность слоистых соединений графита с хлоридом трехвалентного железа до 900 К.

Полученные данные позволяют высказать допущение о несколько меньшей термической стабильности ССГ-$FeCl_3$ первой ступени по сравнению с соединением второй ступени.

ЛИТЕРАТУРА

1. Скоропанов А. С., Вечер А. А.— Тез. Всесоюз. совещ. по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1982, с. 67.
2. Gross R. Ph. D. Thesis, Univ. de Nancy, France. 1962.
3. Croft R., Berker J.— Austral. J. Chem. 1953, v. 6, p. 302.
4. Mazieres C., Platzer N., Setton R.— Bull. Soc. Chim. (France), 1961, v. 10, p. 1982.
5. Козлов С., Петров Е.— Изв. Сиб. отдел. АН СССР. Сер. хим. наук, 1978, № 7, с. 40.
6. Вечер А. А., Скоропанов А. С. и др.— Ж. прикл. химии, 1982, № 4222-82 Деп.
7. Уэндландт У. Термические методы анализа.— М., 1978, с. 16.
8. Вечер А. А., Гусаков А. Г., Козыро А. А.— Ж. физ. химии, 1979, т. 53, с. 783.
9. Черепин В. Т. Экспериментальная техника в физическом металловедении.— Киев, 1968, с. 66.
10. Bak P., Domany E.— Phys. Rev. 1979, v. B20, p. 2818.
11. Lee C. R., Aoki H., Kamimura H. J.— J. Phys. Soc. Jap., 1980, v. 49, p. 870.
12. Culik J. S., Chung D. D.— Mater. Sci. Eng., 1979, v. 37, p. 213.
13. Пилоян Г. О., Новикова О. С.— Ж. неорг. химии, 1967, № 3, с. 602.
14. Печковский В. В., Воробьев Н. И.— Ж. неорг. химии, 1964, № 9, с. 12.
15. Skoropanov A. S., Vecher A. A. et al.— Proc. 3 International Conf. on Graphite Intercalation Compounds (France, May 1983), p. 99.

Поступила в редакцию 26.10.83.

НИИ ФХП. Институт элементоорганических соединений АН СССР

УДК 547.1 : 546.174 : 548.73

М. В. ШИШОНОК, Е. В. ГЕРТ, А. П. ФИЛАНЧУК, Н. А. БАШМАКОВ, Ф. Н. КАПУЦКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ ОКСИД АЗОТА (IV) — ОРГАНИЧЕСКИЙ РАСТВОРИТЕЛЬ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА

Растворы оксида азота (IV) в органических растворителях находят разнообразное применение. Эти системы широко используются в препа-

ративной неорганической химии для синтеза безводных нитратов металлов [1]. В сочетании с алифатическими углеводородами и их галогенпроизводными оксид азота (IV) известен как избирательный окислитель целлюлозы и служит для получения монокарбоксилцеллюлозы, находящей применение в медицинской практике [2]. В то же время смеси оксида азота (IV) с некоторыми апротонными полярными жидкостями являются растворителями целлюлозы, пригодными для переработки ее в волокна и пленки [3]. Разбавленные растворы оксида азота (IV) в уксусной кислоте оказывают на целлюлозу эффективное активирующее действие, увеличивая скорость и равномерность реагирования ее в процессах этерификации [4]. Многообразие форм влияния растворов оксида азота (IV) как на целлюлозу, так и на другие вещества [1] обусловлено прежде всего природой применяемого органического растворителя и соответственно характером взаимодействия его с оксидом азота (IV).

По отношению к оксиду азота (IV) органические растворители, согласно взглядам Аддисона [1, 5], могут быть разделены на «инертные» и «донорные». Последние в отличие от первых образуют с оксидом азота (IV) ассоциаты определенного стехиометрического состава, на что, в частности, указывают ультрафиолетовые спектры таких смесей, в соответствии с которыми в жидкой фазе отсутствуют индивидуальные молекулы отдельных компонентов [1]. Имеются указания на то, что при охлаждении этих растворов можно выкристаллизовать соединение оксида азота (IV) с растворителем [1]. Надежная идентификация таких соединений в кристаллической фазе послужила бы однозначным доказательством образования прочных ассоциатов оксида азота (IV) с донорными растворителями в жидком состоянии. С этой целью в данной работе проведен рентгенофазовый анализ закристаллизованных посредством охлаждения смесей оксида азота (IV) с некоторыми отличающимися по своей природе органическими растворителями.

В соответствии с классификацией Аддисона в качестве «инертного» растворителя выбран четыреххлористый углерод (CCl_4), а в качестве растворителей, обладающих по отношению к оксиду азота (IV) донорными свойствами,— диметилформамид (ДМФА) и уксусная кислота (CH_3COOH). Все использованные растворители характеризовались маркой «х. ч.». Очистку промышленного оксида азота (IV) марки «Нитрин» проводили по известной методике [6]. Каждое из указанных веществ в отдельности, а также смеси оксида азота (IV) с перечисленными раство-

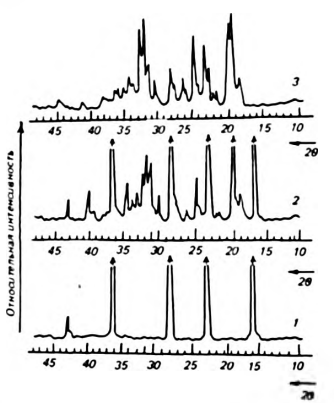

Рис. 1. Рентгенограммы кристаллов: *1* — оксида азота (IV); *2* — раствора оксида азота (IV) в CCl_4 (50 об. %); *3* — CCl_4

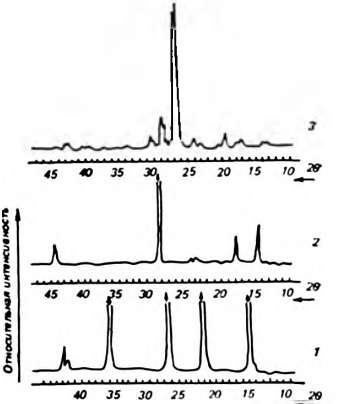

Рис. 2. Рентгенограммы кристаллов: *1* — оксида азота (IV), *2* — раствора оксида азота (IV) в ДМФА (50 об. %), *3* — ДМФА

рителями быстро замораживали с помощью жидкого азота в специально изготовленной кювете. Замороженные образцы представляли однородные по толщине (3 мм) диски диаметром 30 мм. Рабочую сторону образца перед записью рентгенограмм подвергали шлифовке. В процессе рентгеновской съемки тыльная сторона кюветы с образцом постоянно находилась в контакте с жидким азотом. Все рентгенограммы записывали в идентичных условиях на приборе ДРОН-2.0 с использованием монохроматизированного кристаллом кварца CuK_α-излучения при скорости сканирования сцинтилляционного счетчика 1 град/мин.

На рис. 1 (кривая *2*) приведена рентгенограмма кристаллов, полученных охлаждением смеси равных количеств оксида азота (IV) и CCl_4, в сравнении с дифракционными кривыми кристаллов отдельных компонентов этой системы (кривые *1, 3*). Из анализа этих экспериментальных данных следует, что на рентгенограмме смеси отчетливо проявляются все основные дифракционные максимумы, присущие как кристаллам оксида азота (IV) при углах отражения $2\Theta \simeq 16°$, 23°, 28° и 36°, так и кристаллам CCl_4 в области $2\Theta \simeq 18—19°$, 24—25°, 30—35°. Происходит лишь некоторое изменение интенсивности отдельных рефлексов при неизменном сохранении их местоположения. Таким образом, закристаллизованная смесь характеризуется рентгенограммой, сочетающей в себе рефлексы дифракционных картин входящих в нее индивидуальных веществ без появления каких-либо новых, не присущих указанным индивидуальным веществам, интерференций. Следовательно, при охлаждении раствора оксида азота (IV) в CCl_4 образуется механическая смесь индивидуальных кристаллов каждого из компонентов, что указывает на отсутствие сколь-нибудь заметного взаимодействия этих веществ в жидкой фазе.

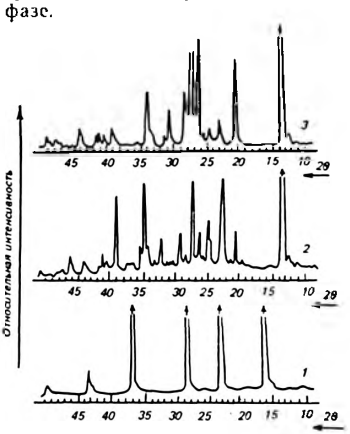

Рис. 3. Рентгенограммы кристаллов: *1* — оксида азота (IV); *2* — раствора оксида азота (IV) в CH_3COOH (33 об. %); *3* — CH_3COOH

В то же время кристаллическая фаза, образующаяся при охлаждении смеси оксида азота (IV) с ДМФА, взятых в соотношении 1 : 1, характеризуется структурой, резко отличающейся от структуры кристаллов как оксида азота (IV), так и ДМФА. Из рис. 2 следует, что на рентгенограмме данной закристаллизованной смеси (кривая *2*) не проявляется ни одна из интерференций, наблюдаемых на соответствующих рентгенограммах отдельных ее компонентов (кривые *1, 3*), при отчетливом проявлении рефлексов новой фазы. Следует отметить, что кристаллы раствора оксида азота (IV) в ДМФА отличаются даже по цвету (голубая окраска) от бесцветных индивидуальных кристаллов оксида азота (IV) и ДМФА. Таким образом, оксид азота (IV) образует с ДМФА в жидком состоянии прочные сольваты определенного состава, в результате чего при охлаждении данной системы возникает особая кристаллическая фаза, включающая в свою решетку молекулы обоих компонентов.

Уксусная кислота, являющаяся в сравнении с ДМФА более слабым донором электронов, также образует, согласно Аддисону [5, 1], ассоциаты с оксидом азота (IV) в мольном соотношении 2 : 1. На рентгенограмме твердого раствора такого состава (рис. 3, кривая *2*) полностью отсутствуют дифракционные максимумы, присущие оксиду азота (IV). Данная рентгенограмма представляет собой сочетание интерференций новой фазы ($2\Theta \simeq 22{,}5°$; 24,8°; 29°, 32,3°, 34,6°, 46,2°) с интерференциями, ха-

рактерными для кристаллов CH_3COOH ($2\Theta \simeq 13{,}4°$; 20,7°; 26,4°), что тоже свидетельствует о взаимодействии CH_3COOH с оксидом азота (IV) в жидком состоянии, проявляющемся при кристаллизации раствора.

Таким образом, с помощью рентгенофазового анализа впервые получены убедительные доказательства образования ассоциатов оксида азота (IV) с «донорными» растворителями и отсутствие таковых при использовании «инертных» растворителей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Синтезы неорганических соединений / Под ред. Джолли У.— М., 1966, т. 1, с. 156.
2. Ермоленко И. Н., Буглов Е. Д., Люблинер И. П., Довгалев С. И. Новые волокнистые сорбенты медицинского назначения.— Минск, 1978.
3. Turbak A. F., Hammer R. B., Davis R. E., Hergert H. L.— Chem. Technol., 1980, v. 10, N 1, p. 51.
4. Сокларас Л., Бобровский А. П., Герт Е. В., Капуцкий Ф. Н.— ЖПХ, 1982, т. 55, № 10, с. 2364.
5. Addison C. C.— Angew. Chem., 1960, Bd. 72, N 6, s. 193.
6. Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза.— М., 1970, т. 1, с. 16.

Поступила в редакцию 21.12.83.

НИИ ФХП

УДК 678.742.2.01 : 541.64

Л. П. КРУЛЬ, Л. Ю. БРАЖНИКОВА, Ю. И. МАТУСЕВИЧ, А. М. НИКИФОРОВ

МЕЖКОМПОНЕНТНАЯ ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИЭТИЛЕНА С АКРИЛОНИТРИЛОМ

Возможность практического использования теплостойких полимерных материалов на основе привитых сополимеров полиэтилена (ПЭ) с акрилонитрилом (АН) [1—3] при температурах, превышающих температуру плавления исходного немодифицированного ПЭ, определяется глубиной протекания процессов термической и термоокислительной деструкции в макромолекулах ПЭ и полиакрилонитрила (ПАН), входящих в их состав. Исследованию этих процессов посвящены работы [4—9]. Недавно для привитых сополимеров синтетического этилен-пропиленового каучука (СКЭП) с АН обнаружен специфический вид деструкции, протекающей при термообработке их в диметилформамиде (ДМФ) и заключающейся в отрыве цепей привитого полимера от цепей полимера матрицы без уменьшения их степени полимеризации [10]. Этот вид деструкции в противоположность обычному, протекающему в макромолекулах основного или привитого полимеров и приводящему к уменьшению их степени полимеризации при сохранении химической связи между компонентами сополимера, мы называем межкомпонентной деструкцией. Представлялось интересным выяснить, реализуется ли межкомпонентная деструкция в такой подробно изученной и имеющей большое практическое значение системе, какой являются привитые сополимеры ПЭ с АН, и не протекает ли она в условиях их предполагаемой эксплуатации, т. е. в воздушной среде при ~ 150 °С, когда деструктивные процессы, сопровождающиеся газовыделением, еще не развиваются [9].

Объектом исследования были радиационно-привитые пленки ПЭ с АН, синтез которых описан ранее [5]. С целью удаления непривитых ПАН и ПЭ образцы отмывали в аппарате Сокслета ДМФ, а затем толуолом. Продолжительность отмывки каждым растворителем 10 час. Содержание привитого ПАН в исследуемых образцах (ΔP) составляло 9,3; 88,2 и 208,4 % от массы ПЭ. Термообработку пленок проводили в течение 3 суток при 150 °С как в воздушной среде, так и в среде ДМФ (в последнем случае образцы помещали в запаянные ампулы, заполненные ДМФ и продутые аргоном). Продукты термических превращений анализировали методом ИК спектроскопии. ИК спектры записывали на спектрофотометре UR-20.