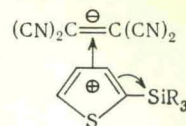


Д О К Л А Д Ы
АКАДЕМИИ НАУК СССР

1974

т. 216, № 5



Этому повышению способствует положительный заряд на кольце, который возникает при образовании к.п.з. и величина которого увеличивается при росте акцепторных свойств R. Выше показано, что точки для соединений № 22 и 23 первой группы не отклоняются от прямой. Следовательно, при наличии двух электроноакцепторных заместителей в кольце $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействие в в.с. по сравнению с о.с. не увеличивается. При наличии же одного заместителя (третья группа соединений) этот эффект в в.с. возрастает. Эти данные не противоречат друг другу, так как при введении в кольцо двух электроноакцепторных заместителей степень их $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия с π-электронами кольца существенно понижается в о.с. и в.с. из-за меньшей (по сравнению с монозамещенными) величины электронной плотности на кольце.

Спектры п.м.р. получены на спектрометре РС-60 с использованием циклогексана в качестве внутреннего эталона.

Электронные спектры получены на спектрофотометре Perkin—Elmer 402 по ранее описанной методике (⁴).

Институт химии
Академии наук СССР
Горький

Поступило
25 I 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. Ингольд, Теоретические основы органической химии, М., 1973, ² E. A. V. Ebsworth, In: Organometallic Compounds of the Group IV Elements, The Bond to Carbon, N. Y., 1968. ³ А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин и др., Хим. гетероциклич. соед., № 11, 1483 (1972). ⁴ В. А. Кузнецов, А. Н. Егорочкин и др., ДАН, т. 214, № 2 (1974). ⁵ Т. Г. Трейлор, Г. Дж. Бервин и др., Журн. Всесоюз. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, т. 17, 392 (1972). ⁶ А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин и др., Хим. гетероциклич. соед., № 7, 911 (1972).

УДК 539.89

ХИМИЯ

Л. М. ЛИТЯГИНА, М. Ф. КАЧАН, С. С. КАБАЛКИНА,
академик Л. Ф. ВЕРЕЩАГИН

ФЛЮОРИТОВЫЕ И ФЛЮОРИТОПОДОБНЫЕ МОДИФИКАЦИИ
НА ФАЗОВЫХ ДИАГРАММАХ MnF_2 , ZnF_2 И CoF_2

Известно, что MnF_2 , ZnF_2 , CoF_2 и NiF_2 , кристаллизующиеся при нормальных условиях в структурном типе рутила, проявляют склонность к полиморфизму при высоком давлении (¹⁻⁴). Наиболее полно изучен полиморфизм MnF_2 , для которого построена фазовая диаграмма на основе рентгенографических данных, полученных в интервале давлений 0—100 кбар и температур 25—450° С (³). Согласно этой диаграмме, изотермическое сжатие фтористого марганца при температурах выше 200° приводит к ряду фазовых переходов с изменением типа структуры в последовательности: рутил → флюорит → искаженный флюорит.

В данной работе была предпринята попытка экспериментально обнаружить в MnF_2 переход из структурного типа рутила в тип флюорита при атмосферном давлении и высокой температуре. Экстраполяция фазовой границы рутил → флюорит на T - P -диаграмме этого вещества показывает, что подобный переход должен наблюдаться при температурах выше 740° (³). Рентгеноструктурное исследование фтористого марганца проводилось на дифрактометре ДРОН-1 с использованием высокотемпературной приставки РКВТ-1200, предназначенной для анализа поликристаллических образцов в диапазоне температур 25—1200°. Рентгеновская съемка при высокой температуре осуществлялась в атмосфере инертного газа гелия или аргона на излучении MoK_α и FeK_α . Выпускаемый промышленностью газ очищался пропусканием через раскаленную до 800° титановую стружку. Для дегазации исследуемого вещества проводили откачку камеры при 200° до $1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. Несмотря на принятые меры предосторожности, не удалось полностью предотвратить окисление MnF_2 . Исследуемый образец помещался в кювету, изготовленную из графита, более устойчивую к действию газообразного фтора, выделяемого при разложении MnF_2 , чем стандартные кюветы из молибдена. Температура в камере измерялась Pt/Pt-Rh термопарой и поддерживалась с точностью $\pm 1\%$.

Были получены дифрактограммы фтористого марганца в диапазоне температур от комнатной почти до температуры плавления, равной 892°. Кроме линий исходной рутиловой модификации MnF_2 I и окиси MnO при $T \geq 750^\circ$ на дифрактограммах появлялись линии, характерные для флюоритовой модификации MnF_2 V. Экспериментальные данные нанесены на фазовую диаграмму MnF_2 (рис. 1). Согласно рентгенографическим данным при 850° (табл. 1) параметр элементарной ячейки этой фазы $a = 5,345 \pm 0,007$ Å. При тех же условиях параметры ячейки рутиловой фазы MnF_2 I равны: $a = 4,92 \pm 0,01$ Å и $c = 3,38 \pm 0,01$ Å; скачок объема при фазовом переходе MnF_2 I — V составляет $\sim 6,7\%$. Таким образом, экспериментально показано, что фазовая граница рутил — флюорит представляет собой прямую линию с наклоном $dp/dT = -62$ бар/град. В пределах точности измерений уменьшение объема при фазовом переходе вдоль линии превращения остается равным $\Delta V = 1,66 \pm 0,03$ см³/моль; измерение энтропии, вычисленное по уравнению Клаузиуса — Клайперона, $\Delta S_{I-V} = 2,4 - 2,5$ кал/моль · град.

Известно, что при комнатной температуре и давлении выше 100 кбар ZnF_2 , CoF_2 и NiF_2 испытывают полиморфный переход 1-го рода из рутило-

вой модификации (I) в псевдокубическую фазу (II) ⁽⁴⁾. Кроме того, при $p \approx 70$ кбар и 300° обнаружена флюоритовая модификация ZnF_2 ⁽²⁾.

В данной работе проведено рентгеноструктурное исследование фторидов цинка, кобальта и никеля в интервале давлений 0–100 кбар и температур 25–400° с использованием высокотемпературной рентгеновской ка-

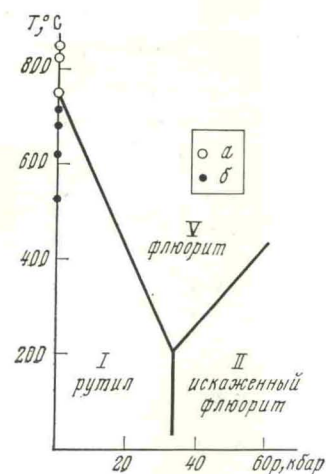


Рис. 1

Рис. 1. Фазовая диаграмма MnF_2 ⁽³⁾. Нанесены экспериментальные точки, полученные в данной работе: a – смесь фаз рутила и флюорита, $б$ – рутиловая фаза

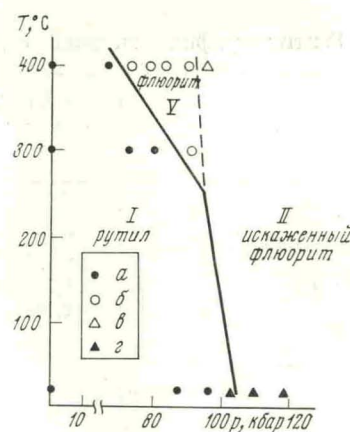


Рис. 2

Рис. 2. Фазовая диаграмма ZnF_2 . a – рутил, $б$ – флюорит, $в$ – искаженный флюорит, $г$ – рутил+искаженный флюорит

меры высокого давления ⁽²⁾. Определение давления проводилось по средней градуировочной кривой, построенной по измерению сжимаемости NaCl рентгенографическим методом ⁽⁵⁾. При изотермическом сжатии обнаружен полиморфный переход 1-го рода с изменением типа структуры рутил→флюорит при температурах 300–400° для ZnF_2 и 300–350° в случае CoF_2 (табл. 2 и 3). Как показали измерения двухфазных снимков (рутил+флюорит), скачок объема при фазовом переходе составляет ~7%. При различных давлениях 70–90 кбар были зафиксированы значения параметра флюоритовой фазы для ZnF_2 от 5,00 до 4,92 Å и для CoF_2 от 4,98 до 4,92 Å. Флюоритовая фаза фторидов цинка и кобальта продолжает существовать после отключения нагрева при комнатной температуре и остаточном давлении (табл. 2). При снижении давления до атмосферного в ZnF_2 образуется фаза типа $\alpha-PbO_2$ в смеси с исходной рутиловой модификацией. Фазовый переход рутил→флюорит в CoF_2 не завершается вплоть до ~100 кбар, и рентгенограммы этого вещества всегда содержат сильнейшие отражения рутиловой модификации (110), (101) и (211) (табл. 3). В отличие от MnF_2 и ZnF_2 , при снижении давления в этом случае фаза типа $\alpha-PbO_2$ не образуется, так как вещество при высоком давлении содержит в большом количестве «зародыши» рутиловой модификации. Для фтористого никеля вплоть до давлений ~100 кбар и температур 300° флюоритовая фаза не была обнаружена.

Таблица 1

Рентгенографические данные для флюоритовой модификации MnF_2 V при $T=850^\circ C$ и $p=1$ бар

I	hkl	d, Å	a, Å
Средняя	111	3,091	5,354
Оч. слабая	200	2,669	5,338
Слабая	220	1,887	5,337
»	311	1,613	5,350

$$a_{cp} = 5,345 \pm 0,007 \text{ Å}$$

Рентгенографическое исследование ZnF_2 , CoF_2 и NiF_2 осложняется вследствие разложения этих веществ при высокой температуре с последующим окислением. Тем не менее, полученные результаты позволяют представить фазовую диаграмму фтористого цинка (рис. 2), на которой показаны области существования фаз со структурой типа рутила (I), флюорита (V) и искаженного флюорита (II). Точность определения фазовых гра-

Таблица 2

Рентгенографические данные для флюоритовой модификации ZnF_2 V

I	hkl	400° С, 70 кбар		25° С, 70 кбар	
		d, Å	a, Å	d, Å	a, Å
Оч. сильная	111	2,875	4,980	2,894	5,013
Слабая	200	2,493	4,986	2,511	5,022
Сильная	220	1,761	4,981	1,771	5,009
»	311	1,504	4,988	1,511	5,012

$$a_{\text{ср}} = 4,984 \pm 0,003 \text{ Å}; a_{\text{ср}}^* = 5,014 \pm 0,004 \text{ Å}$$

* Сохраняется после отключения нагрева; величина остаточного давления неизвестна.

Таблица 3

Рентгенографические данные для флюоритовой модификации CoF_2 при $p \approx 80$ кбар, $T = 300^\circ$

<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>hkl</i> «рутил»	<i>hkl</i> «флюорит»	<i>a</i> _{фл} , Å	Параметры рутила, Å
Средняя	3,233	110	—	4,978	<i>a</i> = 4,57
Оч. сильная	2,874	—	111		<i>c</i> = 3,18
Слабая	2,608	101	—		
Средняя	2,497	—	200	4,994	
Сильная	1,755	211	220	4,964	
»	1,500	—	311	4,975	

$$a_{\text{фл}} = 4,978 \pm 0,008 \text{ Å}$$

ниц составляет по давлению ± 10 кбар и по температуре $\pm 5^\circ$. Увеличение давления при $T > 250^\circ$ приводит к структурным превращениям в последовательности: рутил $\rightarrow$ флюорит $\rightarrow$ искаженный флюорит (ZnF_2 I $\rightarrow$ V $\rightarrow$ II); при $T < 250^\circ$ наблюдается полиморфное превращение рутил $\rightarrow$ искаженный флюорит (ZnF_2 I $\rightarrow$ II). Очевидным является отрицательный наклон границ равновесия между фазами рутил — флюорит и рутил — искаженный флюорит. Область существования флюоритовой модификации ZnF_2 V по давлению не превышает 20–25 кбар при 400° , в то время как для MnF_2 V она составляет ~ 40 кбар. Квазикубическая модификация ZnF_2 II, зафиксированная в «чистом виде» без примеси рутила при высоких температурах (300 – 400°), так же как и тетрагональная фаза MnF_2 II, образуется в результате искажения структуры типа флюорита. Наблюдение за изменением дифракционной картины фтористого марганца и цинка при изотермическом повышении давления (при 300 и 400°) показывает наличие родственной связи между фазами V и II, оправдывая название последней «искаженная флюоритовая» фаза. Скачок объема при переходах V $\rightarrow$ II экспериментально не был обнаружен. Таким образом, полиморфные превращения флюорит $\rightarrow$ искаженный флюорит в MnF_2 и ZnF_2 близки к переходам 2-го рода.

Полученные результаты показывают, что область существования флюоритовой модификации на фазовых диаграммах MnF_2 , ZnF_2 и CoF_2 располо-

жена при высоких давлениях и температурах выше 200—250°. Фазовая граница рутил — флюорит имеет отрицательный наклон и может пересекать ось температур. В соответствии с этим в MnF_2 происходит обратимый полиморфный переход при нормальном давлении и температуре выше 750°. Аналогичный переход при тех же условиях вряд ли возможен в ZnF_2 и CoF_2 , поскольку область существования флюоритовой фазы на T — P -диаграммах этих соединений смещена к более высоким давлениям; соответственно фазовая граница рутил — флюорит, по-видимому, выходит на кривую плавления.

Институт физики высоких давлений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
11 III 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Ф. Верещагин, С. С. Кабалкина, А. А. Котилевец, ЖЭТФ, т. 49, 1728 (1965).
- ² С. С. Кабалкина, Л. Ф. Верещагин, Л. М. Литягина, ДАН, т. 176, 1044 (1967).
- ³ С. С. Кабалкина, Л. Ф. Верещагин, Л. М. Литягина, ЖЭТФ, т. 56, 1497 (1969).
- ⁴ С. С. Кабалкина, Л. Ф. Верещагин, Л. М. Литягина ФТТ, т. 11, 1040 (1969).
- ⁵ D. L. Decker, J. Appl. Phys., v. 36, 157 (1965); v. 37, 5012 (1966).

УДК 547.431:541.124

ХИМИЯ

Т. А. СМОЛИНА, Е. Д. ГОПИУС, Л. И. УС, Л. Ф. ЩЕКУТЬЕВА,
академик О. А. РЕУТОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ СОЛЬВОЛИЗА 2-ГАЛОИДЭТИЛ-1-С¹⁴-АРИЛСУЛЬФОНАТОВ

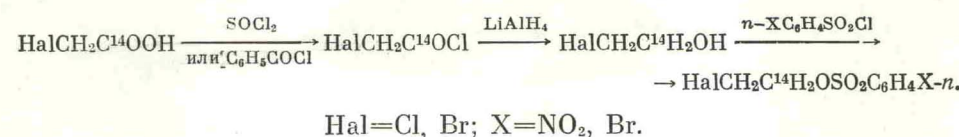
В данной работе проводилось исследование нуклеофильной миграции галоида при реакции сольволиза 2-галоидэтиларилсульфонатов в безводных карбоновых кислотах. В качестве исходных объектов были выбраны 2-хлорэтилбромизат, 2-хлорэтилнозилат, 2-бромэтилбромизат и 2-бромэтилнозилат. Все соединения, кроме первого, впервые получены нами реакцией 2-галоидэтанола с соответствующими паразамещенными бензолсульфохлоридами в абсолютном пиридине:



Полученные результаты по синтезу и анализу 2-галоидэтиларилсульфонатов представлены в табл. 1.

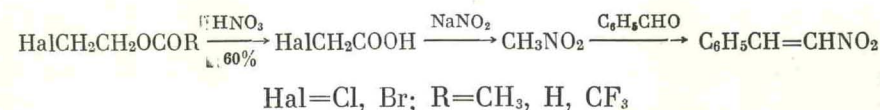
Сольволиз 2-галоидэтиларилсульфонатов проводили при 70° в практически безводных уксусной, муравьиной и трифторуксусной кислотах (содержание воды составляло 0,25; 0,5 и 0,15 % соответственно).

Для установления нуклеофильной миграции галоида при сольволизе 2-галоидэтиларилсульфонатов использовали арилсульфонаты, меченные в первом положении этильного радикала изотопом С¹⁴. Синтез был осуществлен по следующей схеме:



Однозначность положения С¹⁴ в синтезированных продуктах доказана нами ранее (^{1, 2}).

Основной продукт сольволиза 2-галоидэтил-1-С¹⁴-арилсульфонатов — соответствующий сложный эфир 2-галоидэтанола * окисляли до галоидуксусной кислоты, которую затем подвергали деструкции до ω-нитростирола:



Отсутствие миграции метки С¹⁴ на всех стадиях деструкции доказано (^{1, 3}).

* Газожидкостной хроматографический анализ реакционных смесей показал, что в качестве побочных продуктов при сольволизе 2-галоидэтиларилсульфонатов образуются дигалоидэтан и дизамененные сложные эфиры этиленгликоля. Контрольными опытами было установлено, что вторичные процессы, протекающие с образованием сложных эфиров 2-галоидэтанола, не происходят.