

Подставляя (10) в (6) и пренебрегая ввиду малости всеми членами ряда, кроме двух первых, получаем в результате

$$\frac{1}{j_i \ln(j_i/j_{i0})} - \frac{1}{j_0 \ln(j_0/j_{i0})} = \frac{kE^*}{U} t. \quad (11)$$

На рисунке представлена зависимость $j_i(t)$, полученная в соответствии с (11). Как следует из рисунка, эта зависимость существенно отличается от гиперболической и в отличие от последней хорошо согласуется с данными экспериментальных исследований [5]. Таким образом, негиперболичность функции $j_i(t)$ при анодировании в потенциостатическом режиме является ее свойством и не связана с присутствием каких-либо посторонних модифицирующих эффектов (например, электронной компоненты тока формовки).

Таким образом, получена зависимость плотности тока формовки от напряжения формовки и времени анодирования, устраняющая существующие противоречия и согласующаяся с экспериментальными данными.

Summary

The process of anodic oxidation of valve metals at a constant potential has been investigated. The equation describing the dependence of forming current on anodization time has been derived.

Литература

1. Schable L.—J. Electrochem. Soc., 1976, vol. 123, N 9, p. 310С—316С.
2. Dreiner R., Tripp T. B.—J. Electrochem. Soc., 1970, vol. 117, N 7, p. 858—861.
3. Одынц Л. Л., Ханина Е. Я.—Электрохимия, 1973, т. 9, № 9, с. 1378—1383.
4. Бахтин П. А., Емельянов А. В., Сурис Р. А.—Электрохимия, 1976, т. 12, № 12, с. 1834—1836.
5. Одынец Л. Л., Ханина Е. Я. Кинетика анодного окисления. II. Изменение тока при окислении тантала и ниобия в вольтстатическом режиме. Статья депонирована в ВИНТИ, рег. № 407—76 Деп.
6. Parkhutik V. P.—In: Extended Abstracts of the 32-nd ISE Meeting. Dubrovnik / Cavtat, 1981, p. 989—991.
7. Справочник по специальным функциям / Под ред. М. Абрамовица и С. Стиган.— М.: Наука, 1979, с. 56.

Минский радиотехнический институт

Поступила в редакцию
18.05.82

УДК 547.254.7:536.423.15

А. Е. СОКОЛОВСКИЙ, А. К. БАЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ ИСПАРЕНИЯ ДИ-Н-ПРОПИЛ- И ДИИЗОПРОПИЛЦИНКА

Цинкорганические соединения находят все более широкое применение. Однако их физико-химические свойства изучены еще недостаточно. Настоящая работа посвящена изучению процесса испарения ди-н-пропил- и диизопропилцинка. Имеющиеся в литературе сведения по этому вопросу исчерпываются одной работой [1], в которой определены основные термодинамические параметры процесса испарения ди-н-пропилцинка, но приведенная в ней теплота испарения практически совпадает с теплотой испарения диэтилцинка, что маловероятно. Термодинамические характеристики диизопропилцинка в литературе отсутствуют.

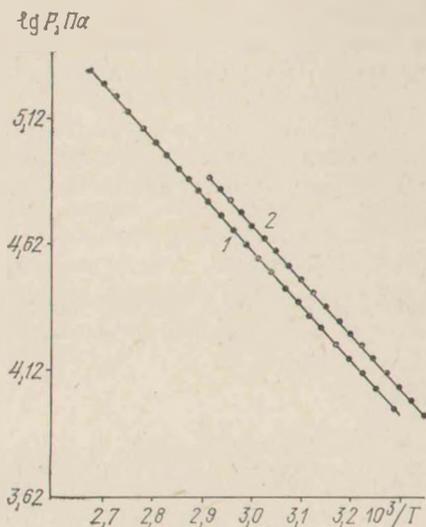
Ди-н-пропилцинк был получен из смеси 1-иодпропана и 1-бромпропана и цинк-медной пары по методу [2], диизопропилцинк — из смеси 2-иодпропана и 2-бромпропана и цинк-медной пары по способу, предло-

женному в [3]. Очистка соединений осуществлялась многократной вакуумной перегонкой. Анализ проводился хроматографически [4], а также определялось содержание цинка в продуктах гидролиза (трилонометрически) и выполнялась проба на отсутствие галогенов в продуктах термического разложения (с AgNO_3). Полученные вещества под вакуумом 10^{-3} Тор запаивались в ампулы, которые хранились в жидком азоте.

Исследование процесса испарения проводилось статическим методом с мембранным нуль-манометром, существенным достоинством которого является полное отсутствие контакта вещества с кислородом воздуха, что особенно важно, так как оба соединения на воздухе самовоспламеняются.

Заполнение мембранной камеры осуществлялось переконденсацией диалкилцинков жидким азотом под давлением 10^{-3} Тор. Навески соединений тщательно дегазировали многократным замораживанием под вакуумом.

В ходе предварительных исследований было установлено, что ди-*n*-пропилцинк термически стабилен до температуры 383 К. Это позволя-



Зависимость $\lg P - 10^3/T$ К для ди-*n*-пропилцинка (1) и диизопропилцинка (2)

ло вести исследования по классической методике [5]. Диизопропилцинк медленно разлагался при комнатной температуре, и изучать термодинамику его испарения по классической схеме практически невозможно. Поэтому изучение испарения диизопропилцинка проводилось по несколько видоизмененной методике. Измерение давления его паров осуществлялось при отношении навески к объему мембранной камеры, соответствующему полному переходу соединения в газообразное состояние при температуре 343—353 К и минимальном времени термостатирования точек. Это позволило минимизировать вклад давления продуктов разложения в общее давление в мембранной камере. Степень разложения, рассчитанная из массы навески, объема мембранной камеры, температуры, давления паров после перехода в область ненасыщенного пара и молекулярной массы, не превышала 1%. Таким образом, предложенная методика обеспечивала измерение давления паров диизопропилцинка с ошибкой от разложения, не превышающей среднюю погрешность измерения давления статистическим методом с мембранным нуль-манометром.

Полученные результаты измерений в виде зависимостей $\lg P - f(1/T)$ представлены на рисунке. Прямолинейность графиков указывает на отсутствие заметного термического разложения. Математическая обработка результатов проводилась по уравнению $\lg P = -A/T + B$ методом наименьших квадратов.

Значения констант A и B и величины теплот и энтропий испарения приведены ниже:

Соединение	A	B	$\Delta H_T^0, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta S_T^0, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
$\text{Zn}(n\text{-Pr})_2$	2200 ± 20	$10,2 \pm 0,06$	$42,1 \pm 0,4$	$99,5 \pm 1,0$
$\text{Zn}(i\text{-Pr})_2$	2185 ± 25	$10,3 \pm 0,03$	$41,8 \pm 0,5$	$100,5 \pm 1,5$

Анализ полученных данных показывает, что термодинамические параметры испарения соединений близки между собой и величина теплоты

испарения ди-н-пропилцинка несколько выше, чем у диизопропилцинка. Аналогичная закономерность характерна практически для всех гомологических рядов.

Сравнение полученных результатов с данными работы [1] не имеет смысла, так как в ней не указана точность полученных данных. Кроме того, приведенные в ней величины термодинамических параметров и температура начала термического разложения ди-н-пропилцинка явно выпадают из данных для гомологического ряда диэтил-, ди-н-пропил- и дибутилцинк, что, по-видимому, связано с низкой чистотой соединений.

Для диизопропилцинка величины термодинамических параметров получены впервые.

Summary

The process of vaporization of di-n-propyl- and diisopropyl zinc has been studied by the static method using a membrane zero-manometer. Thermodynamic functions of vaporization of these compounds have been determined.

Литература

1. Bamford C. H., Levi D. L., Newitt B. M.— J. Chem. Soc., 1946, p. 468—471.
2. Noller C. R.— Org. Synth., 1932, vol. 12, p. 86—90.
3. Sarrócz H., Morgana M.— J. Am. Chem. Soc., 1944, vol. 66, p. 893—897.
4. Philipp B. I., Mudry W. L., Watson S. C.— Anal. Chem., 1973, vol. 45, N 13, p. 2298—2302.
5. Суворов А. В. Термодинамическая химия парообразного состояния.— Л.: Химия, 1970, с. 208.

*Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова*

*Поступила в редакцию
20.07.82*