

индукционного эффекта фурила по сравнению с тиенилом, что вытекает из сравнения электроотрицательностей соответствующих гетероатомов (O—3,44; S—2,58; Se—2,55; соответственно [19]). Индукционные эффекты тиенила и селениенила должны быть примерно одинаковы, и наблюдаемую тенденцию к большему донорному влиянию селенофенового цикла по сравнению с тиюфеновым можно объяснить несколько большей поляризуемостью атома селена, чем серы.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Лаврушин, С. В. Цукерман, И. Г. Сыроватка, ЖОХ, 31, 1275 (1961).
2. В. Ф. Лаврушин, С. В. Цукерман, В. М. Никитченко, А. Н. Артеменко, ЖОХ, 32, 2551, 2677 (1962).
3. Z. Buzzi, G. Degani, A. Fundo, Boll. scient. Fac. chim. industr. Bologna, 19, 40 (1961); РЖХим, 1962, 12579.
4. D. Manly, E. D. Amstutz, J. Org. Chem., 22, 323 (1957).
5. R. Gigen, G. Bengtsson, Acta Chem. scand., 16, 1837 (1962).
6. Ю. К. Юрьев, М. А. Гальберштам, А. Ф. Прокофьева, Изв. Высшей школы (химия), 7, 419, 598 (1964).
7. Н. Н. Грандберг, А. Н. Кост, ЖОХ, 32, 3025 (1962).
8. Ю. К. Юрьев, Е. Л. Зайцева, Г. Г. Розанцев, ЖОХ, 30, 2207 (1960).
9. С. В. Цукерман, Л. А. Кутуля, В. Ф. Лаврушин, Хим. гетер. соед., 1, 803 (1965).
10. С. В. Цукерман, Л. А. Кутуля, Ю. Н. Суров, В. Ф. Лаврушин, Ю. К. Юрьев, ДАН СССР, 164, 354 (1965).
11. H. Szmanl, A. J. Basso, J. Am. Chem. Soc., 74, 4397 (1952).
12. С. В. Цукерман, А. Н. Артеменко, В. Ф. Лаврушин, ЖОХ, 34, 3591 (1964).
13. С. В. Цукерман, А. Н. Артеменко, В. Ф. Лаврушин, Ю. С. Розум, ЖОХ, 34, 2309 (1964).
14. М. В. Волькенштейн, Строение и физические свойства молекул, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1955, стр. 431.
15. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, ИЛ, М., 1963, стр. 542.
16. О. А. Осипов, В. И. Мишкин, Ю. Б. Клетеник, Справочник по дипольным моментам, Изд-во РГУ, 1961 г.
17. П. П. Шорыгин, В. П. Розушкин, В. А. Петухов, З. С. Егоров, ЖФХ, 35, 258 (1961).
18. E. A. Braude, G. S. Fawcett, J. Chem. Soc., 1952, 4158.
19. A. Z. Alfred, J. Inorg. and Nucl. Chem., 17, 215 (1961).

Харьковский госуниверситет
им. А. М. Горького,
Московский госуниверситет
им. М. В. Ломоносова,
Институт органической химии АН УССР,
г. Киев

Поступило
9.X 1965 г.

К СТАТИСТИЧЕСКОЙ ОЦЕНКЕ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ФОТОДИССОЦИИИ В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

Л. А. Ротт

В критической точке двойного раствора имеет место прекращение молекулярной диффузии (см. обзор [1]). Это неизбежно должно оказывать сильное влияние на кинетику процессов, протекающих в критической фазе. Так, например, бимолекулярная реакция, в которой участвует один из компонентов двойного раствора, должна резко замедлиться или совсем остановиться.

Своеобразной проверкой последнего служат работы И. Р. Кричевского и его сотрудников по фотодиссоциации бесконечно разбавленного компонента в критической фазе растворителя. В работе [2] на примере фотодиссоциации J_2 в растворе CO_2 (молярная доля иода $N_b \sim 10^{-6}$) было показано, что после снятия облучения процесс рекомбинации резко замедляется, в противоположность тому, что имеет место вне критической области. Аналогичный результат получен и на примере чистого хлора [3].

В первом случае имеет место образование тройной метастабильной системы ($J_2 - J - CO_2$), во втором же случае в результате фотодиссоциации образуется двойная система ($Cl - Cl_2$). Образование новой системы приводит к смещению критической точки, что и измерялось в экспериментах. Это смещение удерживается продолжительное время, что подтверждает взгляды, развитые в работах [4, 5], посвященных движению броуновской частицы в критической фазе.

Феноменологическая теория исходит из того, что концентрация образовавшихся при фотодиссоциации атомов пропорциональна изменению критической температуры (ниже рассматриваем переход чистого вещества в двойную разбавленную систему), то есть

$$\Delta n_b = k\Delta T, \quad (1)$$

где Δn_b — число возникших в результате диссоциации атомов (число распавшихся молекул соответственно $\Delta n_a = \frac{1}{2} \Delta n_b$; индекс «a» будет относиться к растворителю); $\Delta T = T - T_{кр}$ ($T_{кр}^a$ — критическая температура чистого растворителя, T — критическая температура раствора); k — коэффициент пропорциональности, подлежащей определению.

Далее полагается, что скорость образования атомов пропорциональна числу поглощенных квантов света

$$\frac{d\Delta n_b}{dt} = 2M, \quad (2)$$

где M — число молей света ($\text{эйнштейн} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{сек}^{-1}$).

Процесс рекомбинации описывается уравнением

$$\frac{d\Delta n_b}{dt} = -\lambda \Delta n_b^2. \quad (3)$$

При наступлении стационарного режима имеет место соотношение (с учетом уравнения (1))

$$M = 2\lambda k^2 \Delta T^2. \quad (4)$$

Из величин, входящих в выражение (4), как уже упоминалось, эксперимент непосредственно дает лишь значение ΔT . В связи с этим определение остальных параметров представляется весьма важной задачей.

Известная информация о коэффициентах диссоциации может быть получена статистически. С этой целью обратимся к статистической теории фазовых переходов, использующей в своей основе так называемый метод условных распределений [6, 7]. В этом методе рассматриваются не положения отдельных групп молекул, а наборы избранных положений всех частиц. Если весь объем V разбить на n равных ячеек (n — число частиц), то в случае конденсированных систем основное значение в конфигурационный интеграл вносят такие распределения молекул, когда в каждой ячейке будет по одной частице.

В этом приближении для двойного раствора температура фазового перехода (в том числе и критическая температура) определяется выражением

$$T = -\frac{1}{2kv} \left[N_a K_{aa} + N_b K_{bb} + \sqrt{N_a^2 K_{aa}^2 + N_b^2 K_{bb}^2 + 2N_a N_b (2K_{ab}^2 - K_{aa} K_{bb})} \right], \quad (5)$$

где v — молекулярный объем, N_i — мольная доля i — компонента ($N_b \ll 1$); k — постоянная Больцмана; функционалы K определяются через межмолекулярные потенциалы соответственно однородных и смешанных сортов частиц.

В критической точке чистого a -компонента (растворителя) $K_{ab} = K_{aa}$ [8]. При этом

$$T_{кр}^a = -\frac{1}{kv} K_{aa}. \quad (6)$$

Пользуясь разложением выражения (5) в ряд по N_b и условием (6), найдем величину смещения критической температуры в результате изменения состава смеси (из-за распада Δn_a молекул на Δn_b атомов). Ограничиваясь первыми двумя членами разложения, можно записать:

$$\Delta T = 2T_{кр}^a \Delta n_b. \quad (7)$$

Отсюда следует, что искомый коэффициент пропорциональности в феноменологическом выражении (1) равен

$$k = \frac{1}{2T_{кр}^a}. \quad (8)$$

Знание k дает возможность оценить и другие величины. Если в соответствии с теорией Смолуховского [9] положить, что рекомбинация атомов протекает подобно коагуляции коллоидных частиц, то

$$\lambda = 8\pi N D r, \quad (9)$$

где N — число Авогадро, D — коэффициент диффузии, r — радиус атома.

По экспериментальным данным И. Р. Кричевским была оценена величина $b\lambda k$. Так, для хлора (двойная система $Cl - Cl_2$) при $\Delta T \sim 10^{-2} \text{ град}$ величина b оказалась порядка $10^{-1} \text{ град}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$. В свою очередь это дает возможность оценить λ , а также и коэффициент диффузии D . В приведенном примере $D \sim 10^{-15} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ и на много порядков меньше коэффициента диффузии вне критической области, что подтверждает факт практического прекращения диффузии в критической области. Для величины M получим соответственно оценку 10^{-8} .

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Е. Хазанова, Л. А. Ротт, Инж. физ. журнал, 6, № 11, 1963.
2. И. Р. Кричевский, Ю. В. Цеханская, Инж. физ. журнал, 5, № 12, 1962.
3. И. Р. Кричевский, Ю. В. Цеханская, З. А. Поликова, Доклад на конференции по физике жидкого состояния вещества, Киев, 1965.
4. И. Р. Кричевский, Л. А. Ротт, ДАН СССР, 136, 1938, 1961.
5. И. Р. Кричевский, Л. А. Ротт, Ю. В. Цеханская, ДАН СССР, 163, 674, 1965.

6. Л. А. Ротт, Укр. фіз. журнал, 7, 7, 1962.
7. Л. А. Ротт, ЖФХ, 36, 1546, 1962.
8. Л. А. Ротт, Укр. фіз. журнал, 9, 4, 1964.
9. M. V. S m o l u c h o w s k i, Phys. Zs., 17, 557, 1916; Zs. Phys. Chem., 92, 129, 1917.

Белорусский технологический
институт им. С. М. Кірова,
г. Минск

Поступило
15.IX 1965 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ АЗОСОЕДИНЕНИЙ МЕДИ (II) МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

И. В. Мирошниченко, Г. М. Ларин, Б. И. Степанов, Б. А. Королев

В работах [1, 2] на примере трех азосоединений меди было показано, что экспериментальные спектры ЭПР хорошо интерпретируются, если предположить, что магнитный электрон делокализован на все четыре атома азота двух азогрупп. В настоящей работе мы проверили это предположение еще для шести комплексов: бис-[2-нитробензол-(1-азо-1')-нафтол-2'] меди (I), бис-[8-хлор-2'-окси-1,1'-азонафталин] меди (II), бис-[бензол-(1-азо-4')-1'-фенил-3'-метилпиразолон-5'] меди (III), бис-[*n*-хлорбензол-(1-азо-4')-1'-фенил-3'-метилпиразолон-5'] меди (IV), бис-[*o*-хлорбензол-(1-азо-4')-1'-фенил-3'-метилпиразолон-5'] меди (V), бис-[2,6-дихлорбензол-(1-азо-4')-1'-фенил-3'-метилпиразолон-5'] меди (VI). Условия приготовления образцов и записи спектров аналогичны описанным в [1, 2].

Спектры ЭПР были сняты в нескольких растворителях при концентрации приблизительно равной 0,005 моль/л. Для всех соединений в растворах (рис. 1) наблюдается спектр, состоящий из четырех равноотстоящих компонент различной интенсивности и ширины, обусловленных взаимодействием спина магнитного электрона со спином ядра атома меди ($I_{\text{Cu}} = \frac{3}{2}$).

Из рис. 1 видно, что в спектрах соединений I, II, V и VI на пике, отвечающем $m_l = +3/2$, разрешается дополнительная сверхтонкая структура (СТС), состоящая из семи линий. В случае соединений III и IV число линий дополнительной СТС равно пяти.

Комплексы I—VI уже исследовались ранее [3—6], но для них всех была обнаружена дополнительная СТС из пяти линий, возникновение которой объяснили взаимодействием неспаренного электрона с двумя эквивалентными атомами азота ($I_N = 1$). Семь сверхтонких (СТ) линий нельзя объяснить взаимодействием неспаренного электрона только с двумя эквивалентными атомами азота. Если допустить, что осуществляется взаимодействие с двумя неэквивалентными атомами азота, то число линий может быть равно и девяти [7], но вид спектра при этом принципиально отличен от экспериментально наблюдаемых для азосоединений меди.

Логично предположить, что магнитный электрон меди взаимодействует с четырьмя эквивалентными атомами азота. Для проверки сравним экспериментальные и теоретически рассчитанные для этого случая спектры, состоящие из девяти компонент одинаковой ширины с соотношением интенсивностей 1 : 4 : 10 : 16 : 19 : 16 : 10 : 4 : 1. Расчет для гауссовой и лоренцовой форм линий производился как и в работе [2].

На рис. 2 справа в увеличенном масштабе приведены первые половины пиков главной линии, отвечающей $m_l = +3/2$ из экспериментальных спектров (см. рис. 1). Слева изображены теоретически рассчитанные кри-пые. Они удовлетворительно согласуются с экспериментальными. Следует