

носят качественно одинаковый характер, за исключением процесса усиления вуали. Хотя величина  $K_{\gamma}$  в случае радиографической бумаги и не достигает столь высоких значений, как для безэкранных рентгенотехнических пленок (10 и более), она тем не менее весьма значительна и обеспечивает трехкратное повышение чувствительности бумаги к действию излучения. Это повышение при одновременном росте контраста изображения и уменьшении уровня вуали обеспечивает благоприятные условия для практического использования радиографических бумаг в варианте с усиливающей обработкой по МДС.

### Список литературы

1. Корзун Г. М., Беленков В. В., Рахманов С. К. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1988. № 2. С. 19.
2. Avon D. A. // Industrial and Commercial Photographer. 1972. V. 12. N. 10. P. 111.
3. Domanus J. C., Ruauulf P. A. // Materialpruf. 1980. V. 22. N 3. P. 111.
4. Браницкий Г. А., Капариха А. В., Лапшина В. В. и др. // Вестн. АН БССР. Сер. хім. навук. 1985. № 6. С. 37.
5. Branitsky G. A., Korzun G. M., Rakhmanov S. K. et al. // Proc. Intern. Congr. of Photogr. Sci. Köln (Cologne). 1986. P. 481
6. Браницкий Г. А., Корзун Г. М., Рахманов С. К. и др. // Вестн. АН БССР. Сер. хім. навук. 1986. № 1. С. 102.
7. Браницкий Г. А., Сташенок В. Д., Рогач Л. П. и др. Принципы усиления серебряного изображения, основанные на диспергировании частиц серебра и его осаждении из проявляюще-фиксирующих растворов / Редкол. журн. «Вестн. АН БССР. Сер. хім. навук». Минск, 1987. 26 с. Деп. в ВИНИТИ 16.10.87. № 8944-В87.
8. Биктимиров Р. С., Капустин В. И., Корзун Г. М. и др. // Дефектоскопия. 1987. № 8. С. 11.
9. Беленков В. В., Маркварде М. М., Кушнеров А. И. и др. // Здравоохранение Белоруссии. 1987. № 3. С. 27.

УДК 536.7 : 541.11 : 541.113

М. Л. ФРЕНКЕЛЬ, А. А. КОЗЫРО, В. В. СИМИРСКИЙ,  
А. П. КРАСУЛИН, Г. Я. КАБО

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕНИЛКАРБАМИДА И 1,3-ДИФЕНИЛКАРБАМИДА

Фенилзамещенные карбамида используются в производстве лекарств, в качестве антиоксидантов каучуков, пластмасс, масел, бензинов, как добавки, придающие синтетическим тканям огнестойкость [1], и др. Однако термодинамические свойства соединений этого класса исследованы недостаточно. В работе [2] определена зависимость давления пара над кристаллическим 1, 1-диметил-3-(п-хлорфенил) карбамидом в интервале температур 303—379 К, а в [3, 4] измерена теплоемкость фенилкарбамида при 13—330 К и определена его энтальпия образования методом бомбовой калориметрии сгорания:  $\Delta_f H^0$  (298,15 К; кр) =  $-231,5 \pm \pm 2,2$  кДж · моль<sup>-1</sup>. Приведенные в [4] результаты по энтальпии сгорания не сопровождаются подробным описанием способа очистки образца фенилкарбамида. Кроме того, авторы [4] в качестве поджигающего вещества использовали бензойную кислоту, большое содержание которой в сжигаемой смеси (около 50 %) могло понизить точность результатов для энтальпии сгорания фенилкарбамида.

Цель настоящей работы — определение термодинамических характеристик фенил- и 1,3-дифенилкарбамида в кристаллическом и газообразном состояниях.

Образцы получены при нагревании солянокислого анилина с карбамидом в воде по методике [5]. Фенилкарбамид вначале очищали перекристаллизацией из воды, а затем из осушенного этанола. Для последующей очистки использовали сублимацию в вакууме при 388 К. Синтезированный 1,3-дифенилкарбамид нагревали до 373 К в воде для удаления следов фенилкарбамида, а затем перекристаллизовывали из этилового эфира уксусной кислоты. Для окончательной очистки образец сублимировали в вакууме при 428 К. Содержание углерода в фенил- и

1,3-дифенилкарбамиде, по данным гравиметрического анализа продуктов сгорания, составило соответственно 99,84 и 99,93 % от теоретического. Идентификация образцов подтверждена ЯМР спектрами (спектрометр TESLA BS 467 A).

Внутреннюю энергию сгорания измеряли на усовершенствованном калориметре В-08М с водяной изотермической оболочкой со статической бомбой [6]. Надежность работы калориметра проверена по сжиганию карбамида ( $\Delta_c H^0 = -632,06 \pm 0,67$  кДж·моль<sup>-1</sup>) и  $\epsilon$ -капролактама ( $\Delta_c H^0 = -3\,603,76 \pm 1,46$  кДж·моль<sup>-1</sup>). Приведенные величины в пределах погрешности измерений практически совпадают с надежными литературными данными [7, 8]. Энергетический эквивалент калориметра, определенный в отдельной серии опытов по сжиганию эталонной бензойной кислоты К-1, составлял  $14\,936,1 \pm 9,7$  Дж/усл. град.

Все образцы сжигали в виде таблеток без вспомогательных поджигающих веществ. Плотность образцов измерялась пикнометрическим методом с применением изооктана в качестве стандартного вещества (1,317 и 1,239 г·см<sup>-3</sup> для фенил- и 1,3-дифенилкарбамида соответственно).

Таблица 1

Результаты опытов по определению энергии сгорания фенилкарбамида (поправка на поджигание во всех опытах 1,4 Дж)\*

<i>m</i> , г	<i>K</i>	$\Delta T$ , усл. град.	$q_{\text{HNO}_3}$	$\Sigma q$	$-\Delta_c U^0/m$ , Дж·г <sup>-1</sup>
			Дж		
0,66505	0,00115	1,20778	50,0	10,8	27 031,5
0,72692	0,00114	1,31857	54,4	12,0	26 999,4
0,70224	0,00114	1,27529	52,4	11,5	27 031,4
0,68343	0,00107	1,23945	50,6	11,2	26 995,2
0,69941	0,00113	1,26942	52,0	11,5	27 016,1
0,67184	0,00109	1,21934	51,2	11,0	27 013,3
Среднее значение					27 014,5

Среднее квадратичное отклонение среднего арифметического значения 6,3.

\* Здесь и в табл. 2 условные обозначения: *m* — масса исследуемого соединения; *K* — константа охлаждения калориметра;  $\Delta T$  — исправленный подъем температуры;  $q_{\text{HNO}_3}$ ,  $\Sigma q$  — поправки на образование азотной кислоты и сумма поправок Уошберна соответственно.

Таблица 2

Результаты опытов по определению энергии сгорания 1,3-дифенилкарбамида

<i>m</i> , г	<i>K</i>	$\Delta T$ , усл. град.	$q_{\text{HNO}_3}$	$\Sigma q$	$-\Delta_c U^0/m$ , Дж·г <sup>-1</sup>
			Дж		
0,57016	0,00116	1,21010	38,1	10,6	31 612,4
0,53076	0,00118	1,12645	35,3	9,8	31 611,7
0,57656	0,00122	1,22451	40,1	10,7	31 631,1
0,56999	0,00119	1,21032	39,7	10,5	31 624,6
0,55938	0,00113	1,18661	40,4	10,3	31 590,6
Среднее значение					31 614,1

Среднее квадратичное отклонение среднего арифметического значения 6,9.

Результаты опытов по сгоранию приведены в табл. 1, 2. Поправка Уошберна рассчитывалась методом Прозена [9].

Таблица 3

Экспериментальные значения  $P_k$   
над кристаллическим фенилкарбамидом

$T, K$	$P_k, Pa$	$m \cdot 10^4, kg$	$\tau, c$
367,55	0,082	7,98	71 652
371,69	0,126	7,06	41 399
374,17	0,136	5,42	29 516
377,28	0,215	10,82	37 514
380,70	0,267	7,75	21 659
384,18	0,367	7,07	14 470
386,46	0,526	7,58	10 852
389,35	0,731	7,02	7 254
392,24	0,997	12,97	9 859
395,19	1,37	13,92	7 711
398,17	1,59	15,08	7 249
401,27	2,04	15,73	5 921
403,94	2,63	13,62	3 979
404,50	2,50	17,74	5 454
407,29	3,41	17,78	4 029
407,41	3,44	21,40	4 807
410,32	4,47	15,86	2 754
413,50	5,66	24,15	3 321
416,35	7,87	27,75	2 753
418,30	9,40	15,06	1 254

Экспериментальные значения  $P_k$   
над кристаллическим 1,3-дифенилкарбамидом

408,60	0,073	8,21	64 908
411,32	0,101	4,71	28 874
414,37	0,141	7,77	34 425
417,01	0,163	8,46	32 451
420,85	0,251	11,20	28 050
423,93	0,293	9,95	21 474
426,32	0,406	15,58	24 287
427,23	0,451	10,61	14 918
430,27	0,610	12,13	12 654
433,23	0,781	8,88	7 254
436,06	1,04	11,90	7 302
438,98	1,33	11,29	5 466
439,34	1,28	12,59	6 314
443,58	1,75	14,74	5 454
446,65	2,32	23,14	6 469
449,65	2,92	20,43	4 554
453,39	3,55	19,89	3 654
453,43	3,61	22,40	4 050

В итоге получены следующие термодинамические данные: ( $kJ \cdot mol^{-1}$ ): для фенилкарбамида —  $\Delta_c U^0 = -3 678,11 \pm 2,19$ ;  $\Delta_c H^0 = -3 679,35 \pm 2,19$ ;  $\Delta_f H^0 = -218,57 \pm 2,38$ ; для 1,3-дифенилкарбамида —  $\Delta_c U^0 = -6 710,11 \pm 4,06$ ;  $\Delta_c H^0 = -6 713,83 \pm 4,09$ ;  $\Delta_f H^0 = -116,83 \pm 4,43$ .

Давление насыщенного пара над кристаллическими образцами измеряли интегральным эффузионным методом Кнудсена с применением камеры из нержавеющей стали. Диафрагмой служила никелевая фольга толщиной 0,05 мм с эффузионным отверстием 0,258 и 0,832 мм в опытах с фенил- и 1,3-дифенилкарбамидом соответственно. Температуру термостата, заполненного глицерином или силиконовым маслом, определяли образцовым платиновым термометром сопротивления ПТС. Конструкция установки и методика измерений описаны нами ранее [10, 11]. Надежность работы экспериментальной установки подтверждена изучением давления пара бензойной кислоты в интервале температур 313—372 К. Для измерений применяли бензойную кислоту чистотой 99,995 % марки К-1. Полученное нами значение энтальпии сублимации бензойной кислоты ( $92,9 \pm \pm 1,2 kJ \cdot mol^{-1}$  при средней температуре измерений 342 К) находится в хорошем соответствии с наиболее достоверной величиной ( $89,45 \pm 0,16 kJ \cdot mol^{-1}$ ), найденной калориметрическим методом [12]. Кроме того, результаты наших исследований по давлению насыщенного пара карбамида в интервале температур 329—403 К с применением

мембран с различными эффузионными отверстиями в пределах погрешности измерений (5 %) согласуются с данными Круифа и сотр. [13], полученными эффузионным и торзионным методами.

Экспериментальные значения кнудсеновского давления пара  $P_K$  над кристаллами фенил- и 1,3-дифенилкарбамида представлены в табл. 3, где  $m$  означает убыль массы в результате сублимации, а  $\tau$  — продолжительность сублимации в каждом опыте. При расчетах  $P_K$  принимали, что пар над образцами имеет мономолекулярный состав. Отсутствие ассоциатов в паре подтверждено результатами масс-спектрометрического анализа состава пара (масс-спектрометр МАТ-311 фирмы Varian).

Результаты наших измерений  $P_K$ , обработанные методом наименьших квадратов, аппроксимировались в виде уравнений:

для кристаллического фенилкарбамида (367—418 К)

$$\ln(P_K/\text{Па}) = (36,672 \pm 0,438) - (14\,425 \pm 173) T^{-1}, \quad (1)$$

для кристаллического 1,3-дифенилкарбамида (408—453 К)

$$\ln(P_K/\text{Па}) = (36,872 \pm 0,446) - (16\,102 \pm 192) T^{-1}. \quad (2)$$

В опытах с карбамидом [10] установлено, что кнудсеновское давление пара зависит от площади эффузионного отверстия, в то время как энтальпия сублимации, найденная на основании зависимости  $P_K=f(T)$ , остается практически постоянной, поэтому величины  $P_K$ , полученные для 1,3-дифенилкарбамида с применением сравнительно большого эффузионного отверстия диаметром 0,832 мм, следует экстраполировать на «нулевую» площадь эффузионного отверстия. В данном случае величины  $P_K$  умножали на поправочный коэффициент 1,09, найденный экспериментальным путем в [10]. В итоге рекомендуемое уравнение для температурной зависимости давления насыщенного пара 1,3-дифенилкарбамида примет вид:

$$\ln(P/\text{Па}) = (36,958 \pm 0,446) - (16\,102 \pm 192) T^{-1}. \quad (3)$$

Результаты по давлению фенилкарбамида, полученные с применением эффузионного отверстия диаметром 0,258 мм, не исправляли, поскольку поправка не превышала 1 %.

Погрешность коэффициентов в уравнениях (1) и (3) оценивалась величиной доверительного интервала с уровнем значимости 0,05.

Из уравнений (1) и (3) следует, что энтальпия сублимации фенил- и 1,3-дифенилкарбамида при температурах 393 и 431 К равна  $119,9 \pm 1,4$  и  $133,9 \pm 1,6$  кДж·моль<sup>-1</sup> соответственно. Энтропия неравновесной сублимации составляет: для фенилкарбамида —  $\Delta_s S^0(393 \text{ К}) = 209,1 \pm 4,1$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>; для 1,3-дифенилкарбамида —  $\Delta_s S^0(431 \text{ К}) = 211,5 \pm 4,1$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>.

Полученное нами значение энтальпии сублимации фенилкарбамида находится в соответствии с величиной  $115,44 \pm 0,63$  кДж·моль<sup>-1</sup>, найденной прямым калориметрическим методом с использованием микрокалориметра Кальве [14].

Величина стандартной энтальпии образования кристаллического фенилкарбамида, приведенная в [4], отличается от нашей на  $13$  кДж·моль<sup>-1</sup>, что выходит за пределы совместной погрешности измерений. Однако по причинам, изложенным выше, полученное нами значение представляется более коррективным.

На основании приведенных результатов рассчитаны стандартные энтальпии образования фенил- и 1,3-дифенилкарбамида в газообразном состоянии, которые составляют  $-98,64 \pm 2,78$  кДж·моль<sup>-1</sup> и  $17,05 \pm 4,71$  кДж·моль<sup>-1</sup> соответственно. При этом не учитывалась зависимость энтальпии сублимации от температуры ввиду отсутствия сведений по теплоемкости образцов в кристаллическом и газообразном состояниях.

Совокупность полученных экспериментальных данных позволяет оценить значения инкрементов замены амидных атомов водорода на фенильную группу в кристаллическом и газообразном состояниях, которые составляют  $108$  и  $126$  кДж·моль<sup>-1</sup> соответственно.

## Список литературы

1. Вишнякова Т. П., Голубева И. А., Глебова Е. В. // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 3. С. 429.
2. Wiedemann H. G. // *Thermochimica Acta*. 1972. V. 3. P. 355.
3. Кипарисова Е. Г., Кулагина Т. Г., Смирнова Н. Н., Васильев Е. Г. // XI Всесоюз. конференц. по калориметрии и химич. термодинамике: Тез. докл. 17—19 июня 1986 г. Новосибирск, 1986. Ч. 2. С. 81.
4. Кулагина Т. Г., Кипарисова Е. Г. // ЖФХ. 1987. Т. 61. № 2. С. 506.
5. Синтезы органических препаратов / Под ред. акад. Б. А. Казанского. М., 1949. Сб. 1. С. 604.
6. Смирский В. В., Кабо Г. Я., Френкель М. Л. // ЖФХ. 1986. Т. 60. № 8. С. 2057.
7. Александров Ю. И., Осипова Т. Р., Юшкевич В. Ф. // Термодинамика органических соединений: Межвуз. сб. / Горьк. гос. ун-та. 1979. № 8. С. 65.
8. Johnson W. H. // *Journ. Res. Nat. Bur. Stand.* 1975. V. 79A. N. 3. P. 487.
9. Rossini F. D. *Experimental Thermochemistry*. New York; London, 1956. P. 326.
10. Красулин А. П., Козыро А. А., Кабо Г. Я. // ЖПХ. 1987. Т. 60. № 1. С. 104.
11. Красулин А. П., Козыро А. А. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1987. № 3. С. 20.
12. Мирошниченко Е. А., Воробьева В. П., Воробьев А. Б. // Проблемы калориметрии и химической термодинамики: Докл. на X Всесоюз. конференц. 12—14 июня 1984 г. Черногловка, 1984. С. 580.
13. De Wit H.G.M., Van Miltenburg J. C., de Kruif C. G. // *Journ. Chem. Thermodyn.* 1983. V. 15. N. 7. P. 651.
14. Воробьева В. П., Мирошниченко Е. А. // V Всесоюз. конференц. по термодинамике орган. соединений: Тез. докл. 22—24 сентября 1987 г. Куйбышев, 1987. С. 20.