

Соед. графика
с галочками
и с галочками

1947

C₄F

28780 (AEC-tr-5853) TETRA CARBON MONOFLUORIDE, A NEW GRAPHITE-FLUORINE COMPOUND.

Walter Rudorff and Gerda Rudorff. Translated by Hal H. Stone (Oak Ridge National Lab., Tenn.) from Chem. Ber., 80: 417-23(1947). 13p.

Preparation, properties, and structure of tetracarbon-monofluoride are described. Graphite reacts in a fluorine stream laden with hydrogen fluoride at room temperature with the formation of an until now unknown graphite-fluorine compound, whose composition was within the boundaries C_{3.6}F to C_{4.0}F. At 100°C and higher temperatures this reaction ceased. The compound is characterized by inertness. Crystal structure of the compound is discussed. The compound is compared with carbon monofluoride and graphite bifluoride. (N.W.R.)

MSA-1963-17-17

Кроссн.

1953

C (график)

Croft R. C.

Nature, 1953, 172, N°4381, 725-726.

Новые молекулярные соеди-
нения графита. [с рядом
галогенидов]

X-55-1-343.

C (фрагм.)

p-уши
с усе
и CrO_2Cl_2

РЖХим

к 1956, № 17 - 54202

Proctor, Zuss, Yesser. 1956
Rüchloff W., Silt V., Heller R.
Z. anorgan. und allgem. Chem.
1956, 283, № 4-6, 299-303.

О поведении фрагмента
по отношению к
соединению воды и
хромил хлориду

1962

28965 HEAT OF REACTION OF FLUORINE WITH GRAPHITE. Richard F. Porter and David H. Smith (Cornell Univ., Ithaca, N. Y.). J. Phys. Chem., 66: 1562-3 (Aug. 1962).

A study was made of the reactions of $\text{CF}_3\text{-CCl}_3(\text{g})$ and $\text{CF}_2\text{Cl-CFCl}_2(\text{g})$ with graphite in order to determine the heat of reaction of $\text{F}_2(\text{g})$ with graphite. The results show that the reactions are $\text{CF}_3\text{-CCl}_3(\text{g}) + \text{graphite} \rightarrow \text{CF}_2 = \text{CCl}_2(\text{g}) + (\text{F} + \text{Cl}) \text{ graphite}$ ($\Delta H^0 = 18.7 \pm 2.0 \text{ kcal/mole}$) and $\text{CF}_2\text{Cl-CFCl}_2(\text{g}) + \text{graphite} \rightarrow \text{CF}_2 = \text{CFCl}(\text{g}) + 2\text{Cl}(\text{graphite})$ ($\Delta H^0 = 10.5 \pm 1.5 \text{ kcal/mole}$). Thermochemical considerations give $\Delta H^0 = -100.2 \pm 6 \text{ kcal/mole}$ for $\text{F}_2(\text{g}) + \text{graphite} \rightarrow 2\text{F}(\text{graphite})$. It is pointed out that the reaction of $\text{CF}_3\text{-CCl}_3(\text{g})$ with graphite probably involves bonding of F to active surface sites. (D.L.C.)

NSA-1962-16-21

1969

16 Б306. Теплота реакции фтора с графитом. Porter Richard F., Smith David H. Heat of reaction of fluorine with graphite. «J. Phys. Chem.», 1962, 66, № 8, 1562—1563 (англ.)

Путем масс-спектрометрич. анализа газовых смесей после пропускания $\text{CF}_3\text{—CCl}_3$ (газ) (I) $\text{CF}_2\text{Cl—CFCl}_2$ (газ) (II) через графитовую эффузионную ячейку определена и представлена графически зависимость $\lg K$ от $1/T$ для р-ции: I + графит $\rightarrow \text{CF}_2=\text{CCl}_2$ (газ) (III) + (F + Cl) графит (1) и II + графит $\rightarrow \text{CF}_2=\text{CFCl}$ (газ) (IV) + 2Cl (графит) (2). Вычислены энтальпии р-ций (1) и (2); $\Delta H_1^0 = 18,7 \pm 2,0$ и $\Delta H_2^0 = 10,5 \pm \pm 1,5$ ккал/моль. С использованием данных для ΔH р-ций хлорирования III и IV (Lacher J. R. и др. «J. Amer. Chem. Soc.», 1949, 71, 1337), ΔH^0 (обр.) I и $\text{CF}_2\text{Cl—CCl}_3$, вычисленных в предположении аддитивности энергий связи (Patrick C. R. Advances in fluorine chemistry. Vol 2. 1961), рассчитаны энтальпии следующих р-ций: Cl_2 + графит $\rightarrow 2\text{Cl}$ (графит); $\Delta H^0 = -38,3$ ккал/моль и F_2 + графит $\rightarrow 2\text{F}$ (графит); $\Delta H^0 = -100,2$ ккал/моль.

В. Колесов

С (графит)
фторид
графита

X-1963-16

1963

Cynaps) + MeXn
~~He + MeXn + Me~~

Reactions of graphite with metal chlorides. W. Ruedorff, E. Stumpp, W. Spriessler, and F. W. Siecke (Univ. Tuebingen, Ger.). *Angew. Chem.* 75, 130-6(1963). A review with 35 references. CA

Review,
 orig

C.A. 1963. 58.7
 6440 d

С
Графит,
Бромиды

5 Б229. Устойчивость соединений, образованных графитом и бромом, и их структура. Bach Bernard, Bagouin Michèle, Bloc François, Hérol Albert. Stabilité et structure des composés entre le graphite et le brome. «C. r. Acad. sci.», 1963, 257, № 3, 681—683 (франц.)

При исследовании системы графит — бром при $t > 50^\circ$ установлено разложение уже известного ранее (Rudorff, «Z. anorg. und allgem. Chem.», 1941, 245, 238) соединения G_8Br и образование соединений $G_{12}Br$ и $G_{16}Br$. Переход от G_8Br к графиту осуществляется через промежуточные фазы общей ф-лы $G_{4n}Br$ с периодом $c_n = 7,05 + (n-1) 3,35A$. Здесь $3,35A$ — межплоскостное расстояние, соответствующее расстоянию между сетками графита, а $7,05A$ — это же расстояние, увеличенное за счет внедрения слоя атомов Br. Параметр a в гексагон. кристаллах G_8Br составляет $9,84A$. Т. Хоцянова

X. 1964. 5

graphite-Br₂

1982

/ 99: 59194p In-plane melting transitions in graphite-halogens.
Bardhan, K. K.; Chung, D. D. L. (Dep. Metall. Eng. Mater. Sci.,
Carnegie-Mellon Univ., Pittsburgh, PA 15213 USA). *Proc. Int. Conf.
Solid-Solid Phase Transform.* 1981 (Pub. 1982), 209-12 (Eng).
Edited by Aaronson, Hubert I. Metall. Soc. AIME: Warrendale, Pa.
The melting was studied of graphite-Br₂ and graphite-ClI by using
x-ray diffraction. The transition is 1st-order in graphite-ClI and
2nd-order in graphite-Br₂. The results are discussed in terms of
symmetry and a commensurate-incommensurate phase transition in
graphite-Br₂ at 340 K.

Tr;

C.A. 1983, 99, N8

Соединение
графит-галоген

1982

19 Б3200. Превращения [типа] двумерного плавления в [соединениях] графит-галогены. In-plane melting transitions in graphite-halogens. Bardhan K. K., Chung D. D. L. «Proc. Int. Conf Solid→Solid Phase Transform., Pittsburgh, Pa, Aug. 10—14, 1981». Warrendale, Pa, 1982, 209—212 (англ.)

Изучены фазовые превращения типа двумерного плавления в интеркалятных соединениях графит (I)-Br₂ и I-JCl. Получение исследуемых соединений, характеризующихся двумерным упорядочением, производилось путем насыщения образцов пиролитич. I размерами 15××2×1,5 мм с макс. размером, перпендикулярным оси с, парами галогенов при комн. т-ре. Затем образцы выдерживались на воздухе до почти постоянного веса, нагревались до т-ры выше т. крит. фазового превращения, ассоциируемого с двумерным плавлением, и выдерживались в течение нескольких часов. Указанная термообработка сводила послед. десорбцию атомов га-

T_m:

х. 1984, 19, № 19

логенов к ничтожно малому уровню. Полученные образцы исследовались методами электронографич. анализа и РСтА в излучении CuK_α . Установлено, что превращение в соединении I- Br_2 2-го рода, а в I-JCl 1-го рода. Т. крит. превращения в I- Br_2 равна 373,3 К, тогда как в I-JCl наблюдается гистерезис т. крит.: 314,5 К при нагреве и 313,5 К при охлаждении. Предполагается, что разница в поведении рассматриваемых соединений связана с различием симметрии их строения и наличием в I- Br_2 перехода соразмерность—несоразмерность при 340 К.

В. Е. Смирнов



Соединен.
графита
с Br

термическ.
анализу

1982

1. 24 Б3117: Термический анализ графита, интеркалированного бромом. Thermal analysis of graphite intercalated with bromine. Chung D. D. L. «Therm. Anal. Proc. 7th Int. Conf., Ontario, 1982. Vol. 1». Chichester e. a., 1982, 418—428 (англ.). Место хранения ГПНТБ СССР

Суммированы лит. данные по исследованию термич. поведения высокоориентированного пиролитич. графита, интеркалированного бромом. Плавление в системе графит — бром исследовалось методом электронографии (исчезновение пятен сверхструктуры происходит при 379 ± 10 K), РФА (пики сверхструктуры исчезают при 373,7 K, переход непрерывный, без гистерезиса, крит. показатель β около 0,32) и ДСК (при нагреве при 373 K наблюдался обратимый переход с эндотермич. эффектом, кажущееся изменение энтальпии (~ 195 кал/моль Br_2). Метод ТГА применен для изучения процесса десорбции брома из системы. Определены т-рные зависимости коэф. диффузии. Актив. энергии диффузии 17 ниже т-ры плавления и 4 ккал/моль

X. 1984, 19, №24

выше $t_{\text{рп}}$ плавления. Явление вспучивания образцов системы при нагреве до 600°C и их сжимания при охлаждении исследовано методом термомех. анализа при помощи линейного дифференциального dilatометра. В течение первых двух циклов нагрева и охлаждения содержание Br_2 в системе падает с 6,3 до 1,6 мол. %. На кривых для первого цикла при 150 и 240°C , для второго при 100 и 240°C наблюдались точки перегиба. Исследовано влияние десорбции при отжиге образцов на процесс их вспучивания.

В. А. Ступников



Бром-графит

1982

2 Б296. Теплоемкость интеркалированных соединений бром-графит при низких температурах. Low-temperature specific heats of bromine-graphite intercalation compounds. Mizutani U., Suganuma M., Kondow T. «Solid State Commun.», 1982, 43, № 4, 303—305 (англ.)

Измерена теплоемкость C при 1,5—6 К порошкового графита, выдержанного в насыщ. парах Br_2 при 20°. Конц-ия Br определена весовым методом. Опытные данные представлены графически в координатах $C/T - T^2$ для образцов с 0,5; 2,2 и 9,6 ат. % Br . С возрастанием содержания Br увеличиваются отклонения от линейной зависимости. Вычислены коэф. электронной теплоемкости γ мДж/г-ат K^2 (1-я цифра), α мДж/г-ат K^4 (2-я цифра), дебаевская т-ра θ_D К (2-я цифра) и эйнштейновский вклад в C Δ (4-я цифра) в

Ср

И. А.

X. 1983, 19, № 2

ур-нии $C = \gamma T + \alpha T^3 + \Delta C$. Для интеркалированных соединений C—Br эти величины составляют: с 0,5% Br $0,06 \pm 0,03$; $0,040 \pm 0,006$; 365; —; с 2,2% Br $0,013 \pm 0,07$; $0,063 \pm 0,005$; 313 и $17,7 \pm 2$; с 9,6% Br $0,0715 \pm 0,07$; $0,226 \pm 0,002$; 204 и $15,1 \pm 0,4$. Величина $\Delta C = A \cdot R (\Delta/T)^2 \exp(\Delta/T) / [\exp(\Delta/T) - 1]^2$, где $A = (N/N_A)f$, где N — общее число атомов интеркаланта, f — число диссоциировавших частиц интеркаланта. Подобный анализ опытных данных был ранее использован для Rb- и Cs-интеркалированного графита. Независимость γ от кол-ва Br указывает на слабую ионизацию примесных атомов и неизменность плотности состояний на уровне Ферми. Это означает сохранение «графитоподобной» структуры углеродных слоев. Однако внедрение Br приводит к уменьшению θ_D и «смягчению» решетки. Параметр A очень мал $(0,6-2,4) \cdot 10^{-3}$ по сравнению с Rb или Cs-интеркалированным графитом, где щел. металл является донором электронов. Малые значения $f \sim 0,025$ указывают на незначит. $\sim 1\%$ степень ионизации Br. Атомы Br в отличие от атомов Rb или Cs являются акцепторами свободных электронов в графите.

Л. А. Резницкий

Графит + Br.

1983

/ 99: 11847b Thermodynamics of intercalation of bromine in graphite. Anderson, S. H.; Chung, D. D. L. (Dep. Metall. Eng. Mater. Sci., Carnegie-Mellon Univ., Pittsburgh, PA 15213 USA). Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1983, 20(Intercalated Graphite), 271-6 (Eng). The thermodyn. of the intercalation of Br in highly oriented pyrolytic graphite was studied by detg. the pressure-temp. equil. diagram for stages 2-4. The std. heat and entropy of reaction for the transformation from stage n to stage $n-1$ ($n = 5, 4, 3$) are roughly the same, though the heat of reaction become slightly more neg. as n increases. The heat and entropy of formation from pure graphite are given for different n .

$\Delta H, \Delta S$;

C. A. 1983, 89, N 2

Соединение графита
с бромом

1983

20 БЗ088. Термодинамика интеркаляции брома в графит. Thermodynamics of intercalation of bromine in graphite. Anderson S. H., Chung D. D. L. «Intercalated Graphite. Symp., Boston, Mass., 1—3 Nov., 1982». New York e. a., 1983, 271—276 (англ.)

Термодинамические параметры интеркаляции брома в графит определены путем измерения равновесных давл. брома (P) над соединениями внедрения в интервале 300—450 К. Изучено последоват. внедрение брома по схеме $nC_{7(n+1)}Br_2(тв.) + Br_2(газ) = (n+1)C_{7n}Br_2(тв.)$ (1) для $w=2, 3$ и 4. По t -рной зависимости P рассчитаны энтальпии (ΔH) и энтропии (ΔS) внедрения, равные $-10,0 \pm 0,5$ ккал/моль Br_2 и $-29,9 \pm 0,3$ э. е., $-10,8 \pm 0,2$ и $-30,8 \pm 0,3$, $-11,0 \pm 0,2$ и $-30,6 \pm 0,3$ для равновесий с $n=2, 3$ и 4 соотв. Отмечено, что значения ΔH несколько возрастают при увеличении n , как и для процессов внедрения щел. металлов в графит. Энтальпии образования (ΔH_f°) соединений внедрения

термодинам.
интеркаляции

Х. 1985, 19, N 20

рассчитаны с помощью ур-ния Сальзано—Аронсона.
 $\Delta H_f^\circ = -aH + M + I(n_1/n_2 - n_2/n_1)$, в к-ром a — координат. число брома в плоскости атомов графита, равное семи, H — энергия взаимодействия соседних слоев в графите, M — энергия притяжения соседних слоев атомов углерода и соединения внедрения, I — энергия отталкивания соседних слоев в соединении внедрения. Полученные значения $-\Delta H_f^\circ$ составили 10,9; 11,3 и 11,5 для $n=2, 3$ и 4 соответственно. П. М. Чукуров

Соединение
графита с
 Br_2

внедрение

1983

19 Б3185. Исследование методом рентгенографии на монокристаллах фазовых переходов в соединениях внедрения графита с бромом. Single crystal X-ray diffraction study of the phase transitions in graphite-bromine intercalation compounds. Ghosh D., Chung D. D. L. «Intercalated Graphite. Symp., Boston, Mass., 1—3 Nov., 1982». New York e. a., 1983, 15—20 (англ.)

В диапазоне т-р 297—380 К с помощью рентгенографии (излучение Mo-K_α , Zr -фильтр) на монокристаллах исследованы фазовые переходы в 5 образцах соединений внедрения графита с Br_2 : A — 2-я ступень, получен при 297 К в парах Br_2 , B — 2-я ступень, при 297 К в жидк. Br_2 , C^1 — получен Дс образца A на воздухе при 50°С, D — 3-я ступень в р-ре Br_2 — CCl_4 с мол. долей Br_2 0,25 при 297 К, и образец E — 4-я ступень в р-ре Br_2 — CCl_4 с мол. долей Br_2 0,1 при 297 К. Образцы A , C^1 , D и E имеют монокл. структуру (a 8,87, b 4,26 Å, γ 103,9°). В образце B имеется не-

Ti_2

Х. 1985, 19, N 19.

соразмерная фаза (со смещением рефлекса 300 к более высокому значению q), к-рая при $316,0 \pm 3$ обратимо превращается в соразмерную монокл. структуру ($q_c = 2,192 \text{ \AA}^{-1}$). При дальнейшем нагреве до $324 \pm 2 \text{ K}$ B снова переходит в несоразмерную структуру, но с меньшей степенью несоразмерности ($\sim 2,4\%$), чем при 297 K ($\sim 6,5\%$). Переход в несоразмерное состояние др. образцов происходит при 329 (A) , 332 (D) , 338 (E) и 348 K (C') . При $378 \pm 5 \text{ K}$ C' плавится.

В. А. Ступников

Соединения
графита

1983

3 БЗ079. Соединения внедрения в системе графит—
 J_2 — Cl_2 . Семенов К. Н., Авдеев В. В., Муханов В. А., Горбунов Д. К. «Вестн. МГУ. Химия», 1983, 24, № 5, 498—502

Изучено взаимодействие графита с хлоридами иода, а также иодом и хлором в присутствии хлоридов иода. Установлен состав этих соединений и проведено их рентгенографич. исследование. Получены соединения внедрения в графит (СВГ) с составом внедренного в-ва JCl_x , где $0,2 \leq x \leq 5$. Установлена зависимость толщины заполненного слоя СВГ от содержания хлора во внедренном в-ве. Получены СВГ, обогащенные иодом ($C_{14}JCl_{0,4}$ III ступени, $C_{24}JCl_{0,2}$ смесь IV и V ступеней) и хлором ($C_{40}JCl_4$ и $C_{55}JCl_5$ II ступени). Методом непрерывного взвешивания на кварцевых весах исследована зависимость ступени СВГ— JCl от разницы t -р между графитом и монохлоридом иода. Получены СВГ— JCl I, II, III, IV, V ступеней. Резюме

х. 1984, 19, №3

C(графит)

Om. 18773

1984

соединение
с Br

(ΔHtr)

Chung D.D.L.,
Culik F. S.,

"Carbon", 1984, 22, N1,
"102-● 103.

Графит - JCl

1984

6 Б3201. Калориметрическое исследование фазовых переходов в графите, интеркалированном монохлоридом йода. Calorimetric study of the phase transitions in graphite intercalated with iodine monochloride. Bea m I I I Edward, Ghosh D., Chung D. D. L. «Mater. Lett.», 1984, 2, № 6A—6B, 515—518 (англ.)

Методом ДСК исследованы интеркаляц. соединения графит (Гр)—JCl, полученные из высокоориентированного пиролитич. Гр при след. условиях: Гр и жидк. JCl находились в разных концах запаянной стеклянной трубки, т-ра JCl поддерживалась равной $25 \pm 2^\circ \text{C}$, т-ра Гр $T = 25 \pm 2$ (образец I), 60 ± 5 (II), 70 ± 5 (III) и $75 \pm 5^\circ \text{C}$ (IV); затем образцы без вакуумирования переносились в калориметрич. сосуд, к-рый герметизировался. Т. пл. I—IV равны соотв. 305, 309, 311 и 312 К. При нескольких последовательных термич. циклах наблюдались пики, соотв. плавлению последующих образ-

Х. 1985, 19, №6

цов, что указывало на превращения $I \rightarrow II \rightarrow III \rightarrow IV$, имеющие место вследствие десорбции JCl. Наивысшая т. пл. 315 К относится к остаточному соединению Gr—JCl. Результаты сопоставлены с лит. данными для интеркаляц. соединений Gr с бромом, рубидием и цезием. Пред. сообщ. см. РЖХим, 1982, 6Б819, 7Б946.

Р. Г. Сагитов



Графит,
Соединения
с $MnCl_2$ и $AlCl_3$

1984

14 Б3087. Система графит— $MnCl_2$ — $AlCl_3$: кинетика, структура и механизм образования. The system graphite— $MnCl_2$ — $AlCl_3$: kinetics, structure and mechanism of formation. Dziemianowicz T., Forsman W., Vangelisti R., Herold A. «Carbon», 1984, 22, № 1, 53—61 (англ.)

С помощью дифрактометрии, гравиметрии и хим. анализа изучены соединения включения (СВ) $MnCl_2$ (I) и $AlCl_3$ (II) в графит (III). Образцы СВ 1-й ступени получены при 325 и 500°С в ампулах р-цией газ. комплексов I и II с III или пиролитич. III. СВ, полученные при 325°С, содержали больше I [$C_{5,95}(I)(II)_{0,21}$], чем полученные при 500°С [$C_{7,15}(I)(II)_{0,3}$]. Предложены механизмы образования СВ при обеих т-рах и приведены их кристаллографич. характеристики. При т-ре 325°С имеет место трехмерное упорядочение I и II в СВ, тогда как при 500°С оно значительно меньшее. Трехмерные пакеты I образуют гексагон. решетку с параметрами a_0 3.69 А и c_0 3· J_c = 28,53 А. Л. Г. Титов

х. 1984, 19, № 14

$C_{16}Br_2$

1984

23 БЗ042. Калориметрическое определение энтальпии реакции внедрения брома в графит. Монякина Л. А., Авдеев В. В., Гаспарян Э. Э., Муханов В. А. «Пробл. калориметрии и хим. термодинам. Докл. на 10 Всес. конф., 12—14 июня; 1984. Т. 1. Ч. 1. Н». Черноголовка, 1984, 161—163

В дифференциальном теплопроводящем калориметре при 308—0,5 К измерена энтальпия р-ции $16 C$ (графит) + Br_2 (жидк.) = $C_{16}Br_2$ (тв.). Для образования соединения внедрения $C_{16 \pm 0,3}Br_2$ рекомендовано $\Delta H = -16,34 \pm 0,76$ кДж/моль.

А. С. Гузей

ΔH_f ;

Х. 1984, 19, № 23

С(графит),
Соединения

1984

14 Б3086. Внедрение галогенидов элементов в графит под высоким давлением. Муханов В. А., Авдеев В. В., Семенов К. Н. «Вестн. МГУ. Химия», 1984, 25, № 1, 98—103

Под действием высокого давл. галогена до 60 МПа получены новые соединения внедрения в графит (СВГ) первой ступени хлоридов висмута (3+), индия (3+), циркония (4+), СВГ второй ступени хлоридов цинка (2+), ртути (2+), бериллия (2+), тантала (5+), теллура (4+), бромида меди (2+), а также СВГ бромида индия (3+). Отмечено, что, применяя сверхвысокие давл. галогена в процессе внедрения галогенидов в графит, можно ожидать образования СВГ первой или, по крайней мере, второй ступени с большинством хлоридов и бромидов, внедряющихся в графит при небольших давл. галогена (0,1—0,3 МПа), а также образование СВГ так называемых «невнедряющихся в графит» галогенидов (SeCl_4 , PCl_5 , AsCl_3). М. И. В.

Х. 1984, 19, N 14

Соединения
графита.
с GaCl_3

1984

16 Б3087. Новые данные, характеризующие соединения графит — GaCl_3 . Nouvelles données concernant la caractérisation des composés graphite — GaCl_3 . Nadi N., Vangelisti R., Furdin G., Herold A. «Rev. chim. minér.», 1984, 21, № 1, 104—113 (фр.; рез. англ.)

С помощью ТГА, дилатометрии, хим. анализа и рентгенографии изучены соединения включения (СВ) GaCl_3 (I) в графит. Образцы СВ получены р-цией газ. I в присутствии хлора с порошкообразным графитом (или пиролитич.). Установлено, что при комн. т-ре образуются СВ I в графит. первой степени состава $\text{C}_{9,84}\text{GaCl}_{3,45}$. При высоких т-рах (до 250°C) образуются СВ второй и третьей степени с избытком хлора. Расстояние между слоями для СВ уменьшается от 9,54 Å для СВ первой степени до 9,33 Å для СВ третьей степени. Сделано предположение получения СВ I более высоких степеней по аналогии СВ с AlCl_3 . Л. Г. Титов

Х. 1984, 19, № 16

С, графит,
соединения
с хлоридами

Ср

1984

11 Б3054. Теплостойкости некоторых графитовых материалов и их соединений с хлоридами *d*-элементов. Скоропанов А. С., Лойко Э. М., Курневич Г. И., Вечер А. А., Новиков Ю. Н., Авдеев В. В. «Пробл. калориметрии и хим. термодинам. Докл. на 10 Всес. конф., 12—14 июня, 1984. Т. 2». Черногловка, 1984, 417

В интервале t -р 300—700 К измерены теплостойкости различных видов искусственных графитов [квазимонокрист. и термически расщепленных высокот-рым пиролизом слоистых соединений графита (ССГ) с H_2SO_4 и с хлоридами нек-рых *d*-элементов] и графитированных при 900—2100 К волокнистых углеродных материалов,

Х. 1985, 19, N 11

а также их слоистых соединений с FeCl_3 , CuCl_2 , MnCl_2 , CoCl_2 и NiCl_2 . Систематизированы лит. данные по C_p графитовых материалов, оценена степень дефектности их структуры и тип связи между атомами С и хлоридами. Зафиксировано протекание в ССГ—FeCl_3 и ССГ—NiCl_2 обратимых твердофазных превращений 1-го рода вблизи 440—460 К, обусловленных перестройкой структуры слоев внедренных компонентов. А. С. Гузей

С (графит)

1984

Соложенко, Владимир Леонидович.

Физико-химические свойства слоистых соединений графита с хлоридами железа (III), олова (IV) и титана (IV) : Автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. хим. наук. (02.00.04). — М., 1984. — 17 с.

В надзаг.: МГУ им. М. В. Ломоносова, Хим. фак. Библиогр.: с. 16—17 (9 назв.).

№ 9677

А 9 № 486 [84-4805a]

ВКП 18—22.06.84

Графит с Br

1985

5 БЗ193. Калориметрическое доказательство двухстадийности плавления в системе графит — бром. Calorimetric evidence for two-step melting in graphite—bromine. Chung D. D. L., Culik J. S. «Carbon», 1985, 23, № 4, 459—460 (англ.)

В диапазоне t -р 365—385 К с помощью ДСК исследован переход в расплавленное состояние соединения внедрения графита с бромом, содержание к-рого составляло 25,6 масс.%. При 374,3, 373,4 и 373,0 наблюдались эндотермич. пики при скоростях сканирования 10,5, и 2,5 К/мин (чувствительность 0,2 мкал/с) соотв. При скорости 2,5 К/мин выделяется дополнительный эндотермич. пик при 375,5 К (при охлаждении эти переходы идут при 375,3 и 373 К). Изменение энтальпии при 1-м переходе 178, при 2-м 26 кал/моль Br_2 , энтропии 0,48 и 0,069 кал/(моль·К) соотв. Сделано предположение о возможных причинах появления дублета в изменении энтальпии при плавлении. В. А. С.

ΔH:

X.1986, 19, N5

$C_{26}BrF_{12,1}$

1985

19 В16. Взаимодействие газообразного пентафторида брома с графитом. Суховерхов В. Ф., Никоноров Ю. И., Жужгов Э. Л. «Ж. неорган. химии», 1985, 30, № 6, 1391—1394

Реакцией газ. BrF_5 с графитом и последующей термообработкой полученного продукта в токе инертного газа при $90-100^\circ C$ получено соединение графита состава $C_{26}BrF_{12,1}$. Проведено изучение нек-рых физ.-хим. св-в этого вещества.

Резюме

Х. 1985, 19, N 19.

Графит - JCl

1985

8 E797. Аномальная теплоемкость и фазовые переходы в интеркалированных соединениях графит—JCl. Anomalous heat capacity and phase transition of graphite—JCl intercalation compounds. Tashiro K., Saito M., Tsuzuku T. «Carbon», 1985, 23, № 6, 681—686 (англ.)

(6p)

Методами калориметрии на переменном токе и рентгеновской дифракции исследованы фазовые превращения интеркалированного соединения графит—JCl в диапазоне т-р 290—340 К. В процессе плавного нагрева появляются аномалии теплоемкости λ -типа при т-рах 305, 312 и 315 К. При этих же т-рах наблюдаются скачкообразные изменения межслоевого расстояния. Указанные эффекты связаны с последовательными фазовыми переходами между стадиями 1, 2, 3 и 4, в ходе которых происходят двумерные превращения типа порядок — беспорядок в слоях интеркалята JCl. А. И. К.

ф. 1986, 18, № 8

1985

Интеркалирование
соединений
графит - JCl

14 БЗ123. Аномальная удельная теплоемкость и фазовый переход интеркалированных соединений графит—JCl. Anomalous heat capacity and phase transition of graphite—JCl intercalation compounds. Tashiro K., Saito M., Tsuzuku T. «Carbon», 1985, 23, № 6, 681—686 (англ.)

В диапазоне т-р 290—340 К с помощью РФА и калориметрии, основанной на измерении т-ры обратной стороны образца, освещаемого прерывистым, (частота 2—4,5 Гц) светом вольфрамовой лампы, исследованы фазовые диаграммы соединений внедрения графита с JCl (содержание от 8,4 для 1-ой ступени до 2,0 мол.% для 5-ой ступени). В т-рных зависимостях уд. теплоемкостей наблюдаются аномалии λ -типа при 305, 311 и 315 К для 1-ой ступени, при 312 и 315 К для 2-ой и при 315 К для 3-ей и более высоких ступеней. Данные РА показывают резкое изменение при этих переходах межслоевого расстояния, т. е. фазовые переходы от 1-ой к 2-ой ступени при 305, от 2-ой к 3-ей при 311 и от 3-ей к 5-ой ступени при 315 К. Каждая аномалия, по-видимому, соответствует двумерному переходу порядок—беспорядок в слоях JCl, предшествующему изменению номера ступени.

В. А. Ступников

Ср;

Х. 1986, 19, N 14

С, график,
соединение
С F

1985
Власов С.В., Воробьев А.Ф.
и др.,

IX Всесоюзное Собрание по
термической аналитике. Тезисы
докладов, Киев. 1985, стр. 173-174

Монохлорид йода в графите

1986

18 Б3053. Калометрическое определение энтальпии реакции внедрения монохлорида йода в графит. М о - някина Л. А., Авдеев В. В. «Ж. физ. химии», 1986, 60, № 5, 1264—1265

На дифференциальном теплопроводящем калориметре при $308 \pm 0,5$ К определены энтальпии р-ции внедрения монохлорида йода в графит с образованием соединений внедрения I и II ступени. Высказано предположение о ван-дер-ваальсовом характере взаимодействия между молекулами внедренного в-ва и графитовыми сетками в соединениях внедрения графита. Резюме

Х. 1986, 19, N 18.

С (графит),
соединение

от. 27203 1987

1 Б3062. Термодинамика взаимодействия фтора и хлора с графитом. Миндин В. Ю. «Ж. прикл. химии», 1987, 60, № 8, 1716—1720

Актуальность определения равновесного состава продуктов взаимодействия F_2 и Cl_2 с графитом связана с выделением галогена на графитовом аноде при электролизе расплавов соотв. электролитов. «Открытость» систем по галогену и продуктам взаимодействия потребовала составления спец. алгоритма с использованием хим. Пт элементов. Расчеты равновесных составов проведены в интервале 1000—3000 К. Нек-рые результаты приведены в табл. и на графиках. Рассмотрение ограничено компонентами, для к-рых парц. давл. превышают 10^{-12} атм. В системе F—C основной компонент CF_4 . При повышении т-ры и понижении давл. газовая фаза обогащается углеродом: при 1000 К $F/C=4$ во всем интервале давл., при 2500 К изменение давл. от 0,11 до 8,77 атм изменяет соотноше-

Кр;

Х. 1988, 19, N1

ние F/C от 2,1 до 3,5. В системе $Cl-C$, вследствие меньшей реакционной способности хлора, основной вклад в давл. при 1000 К дает Cl_2 , а при повышенных т-рах — Cl . При 1000 К отношение Cl/C уменьшается от 2965 до 40,33 с ростом P от 0,11 до 9,43 атм; при 2500 К $Cl/C=2752$ при 0,1 атм и 140 при 9,75 атм. Проведено сравнение «коррозионной активности» галогенов по отношению к углероду.

А. С. Гузей



$C_n I Cl_{1,1}$

T_{tr}

х. 1988, № 21

Соединение внедрения графита / 1988

21 БЗ179. Изучение фазовых переходов в системе графит—моноклорид иода методом рентгеновской дифракции. Авдеев В. В., Бабкин В. В., Аким В. Я., Бурдина К. П. «Вестн. МГУ. Химия», 1988, 29, № 3, 319—322

В диапазоне т-р 298—325 К методами рентгенографии, хим. анализа и измерением электросопротивления исследованы фазовые превращения (ФП) соединений внедрения графита $C_n I Cl_{1,1}$ с $n=8,4$ (1-я), 17,1 (2-я), 24,8 (3-я) и 33,6 (4-я ступень). С увеличением n т-ра ФП растет с 306 (1-я) до 313 К (4-я ступень), при этом разница периодов идентичности (т. е. расстояний между ближайшими слоями, заполненными внедренным в-вом) $\Delta I_c = I_{315K} - I_{298K}$ также возрастает с 0,06 (1-я) до 0,11 А (4-я ступень). Предположено, что ФП идет по механизму сдвига углеродных сеток с увеличением расстояния между ними от 3,35 до 3,41 А, а также путем увеличения толщины заполненного слоя вследствие двумерного плавления моноклорида иода.

В. А. Ступников

1988

Графит с
жидким BrF_5

15 В22. Взаимодействие графита с жидким пентафторидом брома. Даниленко А. М., Назаров А. С., Яковлев И. И. «Ж. неорган. химии», 1988, 33, № 4, 884—888

Изучено взаимодействие природного графита с жидк. BrF_5 . На основании данных ИК- и ЯМР ^{19}F спектроскопии, рентгенофазового и хим. анализов показано, что продукты предельного состава, образующиеся при взаимодействии природного графита с BrF_5 при 298 К, по своим физ.-хим. св-вам и составу интеркалированного фторида брома аналогичны интеркалированным соединениям графита типа $\text{C}_x\text{F} \cdot y\text{BrF}_3$, образующимся при взаимодействии графита с BrF_3 . Установлено, что получение термически и гидростатически устойчивых интеркалированных соединений на основе фторированного графита с реакционноспособными неорг. фторидами возможно только при достаточно высокой степени фторирования углеродного скелета. По резюме

X. 1988, 19, n 15

Фториды
графита

1988

15 В16. Фториды графита, полученные при комнатной температуре. 1. Синтез и свойства. Graphite fluorides prepared at room temperature. 1. Synthesis and characterization / Hamwi A., Daoud M., Cousseins J. C. // Synth. Met.— 1988.— 26, № 1.— С. 89—98.— Англ.

Описаны статич. и динамич. методы синтеза фторидов графита (ФГ) при комн. т-ре, основанные на взаимодействии смеси $\text{HF} + \text{F}_2$ с графитом в присутствии летучих фторидов MF_n . Показано, что в р-циях с $\text{MF}_n = \text{IF}_7, \text{IF}_5, \text{BrF}_5, \text{ReF}_6, \text{ClF}_3, \text{WF}_6, \text{MoF}_6$ и BF_3 имеет место частичное фторирование графита с образованием ФГ первой стадии состава CF_xM_y , где $x=0,85, y=0,02, \text{M}=\text{I}; x=0,75, y=0,03, \text{M}=\text{I, Br и Re}; x=0,65, y=0,05, \text{M}=\text{I, Br, Re и Cl}; x=0,52, y=0,06, \text{M}=\text{I, Br, Re, Cl, W, Mo и B}$. Окраска ФГ изменяется от бел. ($x=0,85, y=0,02$) до жел. ($x=0,75, y=0,03$), зел. ($x=0,65, y=0,05$) и черн. ($x=0,52, y=0,06$). ФГ с наиболее высоким отношением F/C (до 0,9) образуют:

X-1989, N 15

ся в случаях использования IF_7 или $IF_5 + F_2 + HF$. Установлено, что в отличие от интеркалац. соединений ФГ образуются только в присутствии всех составных частей газ. смесей $MF_n + F_2 + HF$. Предположено, что синтез ФГ протекает с первоначальным образованием интеркалац. MF_n -соединений первой стадии, к-рые в присутствии смеси $HF + F_2$ превращаются в ФГ. Данные РФА и ИК-спектроскопич. изучения свидетельствуют, что в ФГ сохраняется планарность слоев графита и связи $C-F$ имеют в основном ионный характер. Полученные данные отличаются от аналогичных данных для ФГ состава $(CF_x)_n$, полученных при повышенных т-рах, для к-рых характерна цепная структура с ковал. связями $C-F$. Изучение термич. св-в ФГ свидетельствует, что полученные соединения разлагаются в одну стадию при т-рах $>480^\circ C$. Результаты измерения электропроводности ФГ соответствуют ионной природе связей $C-F$.

Г. П. Чичерина

Cirpaerum)

+ 312

1990

114: 70097h AC-calorimetric measurement of low-temperature specific heat of graphite-iodine monochloride intercalation compounds. Tashiro, Kenji; Ozawa, Naoyuki; Sugihara, Ko; Tsuzuku, Takuro (Sch. Med., Nihon Univ., Tokyo, Japan 173). *J. Phys. Soc. Jpn.* 1990, 59(11), 4022-8 (Eng). By means of the ac-calorimetric technique, the sp. heats of well-defined specimens of highly oriented pyrolytic graphite and its stages-1, -2, and -3 intercalation compds. with ICI have been investigated at temps. down to 2.2 K. The app. was calibrated through a comparison of the data for pristine graphite with those in past studies. The sp. heat in the range 2.2-5 K is represented, in an approxn., as a sum of electronic and lattice terms (γT and αT^3) for pure graphite, and addnl. of an extra term due to the dispersionless optical-mode vibration of ionized ICI species in the compds. The γ and α both increase steeply with the ICI concn., reflecting a monotonous increase of pos. holes and softening of the lattice in the c-direction resp. In a phenomenol. theory, which correlates the lattice term to the elastic consts. C_{33} and C_{44} , it turns out that α tends to decrease with increasing temp.

(Gp)

C.A. 1991, 114, N8

Фторграфит

1991

4 Б3036. Теплостмкость интеркалированного фтор-
графита / Ильясов С. Ш., Бессергенев В. Г., Нау-
мов В. Н., Юданов Н. Ф. // Тез. докл. 13 Всес. конф.
по хим. термодинам. и калориметрии, Красноярск, 24—
26 сент., 1991. Т. 2.— Красноярск, 1991.— С. 309.—
Рус.

(6p)

X.1992, N 4

С (графит),

соединение

С галогенами

1991

114:193637s Intercalation thermodynamics of halogens in graphite. Solozhenko, V. L.; Mukhanov, V. A. (Inst. Sverkh-tonkikh. Mater., Kiev, USSR). Zh. Fiz. Khim. 1991, 65(1), 38-41 (Russ). On the basis of stepwise model, there was developed a thermodyn. model of the intercalation process of halogens into graphite. A generalized expression was derived relating the changes in the isobaric-isothermal potential and the state parameters of the system.

This expression can be used to derive the properties and to describe the exptl. data for the systems.

методы.

СВ-РА

С.А. 1991, 114, N 20

Liparium) + ICl

1991

115: 288479h Specific heats of graphite-iodine monochloride intercalation compounds. Tashiro, Kenji; Tsuzuki, Takuro (Sch. Med., Nihon Univ., Tokyo, Japan 173). *J. Phys. Soc. Jpn.* 1991. 60(10), 3409-14 (Eng). In succession to the previous study on the low temp. sp. heat of ICl-graphite intercalation compds. <5 K, a theor. anal. was made of the data obtained in the higher temp. range up to 300 K by using a semi-continuum model similar to that originally proposed by K. Komatsu and T. Nagamiya (1951) for graphite. The sp. heat of the stage-1 compd. is concluded to consist of four components which are due to in-plane mode phonons in both of graphite and ICl layers, and acoustic and optical longitudinal phonon waves either in the c-direction. The data for higher stage compds. are reproducible just by summing up fractional contributions of the graphite part and the compd. part.

(p)
(5-300K)

C.A. 1991, 115, N26.