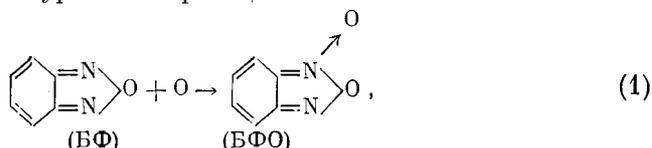


В. И. ПЕПЕКИН, Ю. Н. МАТЮШИН, А. Г. ФЕЩЕНКО,  
С. П. СМIRHOV, А. Я. АПИН

**ЭНЕРГИЯ ДИССОЦИАЦИИ N → O-СВЯЗИ В БЕНЗФУРОКСАНЕ**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 1 IV 1971)

В работе впервые измерены теплоты сгорания и вычислены энтальпии образования в газовой фазе бензфуразана (БФ) и бензфуроксана (БФО). Исходя из гипотетического уравнения реакции



рассчитана энергия диссоциации N → O-связи в БФО. Исследуемые вещества очищались неоднократной перекристаллизацией из изопропилового спирта и фракционной сублимацией в вакууме. БФ имел т. пл. 52°, БФО — 72°С.

Таблица 1\*

<i>m</i> , г	Δ <i>T</i> , °С	<i>Q</i> <sub>общ.</sub> , кал	<i>q</i> <sub>HNO<sub>3</sub></sub> , кал	<i>q</i> <sub>пр.</sub> , кал	Δ <i>u</i> ' <sub>В</sub> , кал/г
Теплота сгорания бензфуразана					
0,14544	2,651	927,85	2,62	10,33	6290,6
0,14771	2,689	941,15	2,76	10,86	6279,4
0,14850	2,702	945,70	2,48	9,18	6289,8
0,14603	2,657	929,95	1,79	11,66	6276,1
0,14711	2,678	937,30	2,35	10,48	6284,1

Ср. 6284,0 ± 5,0

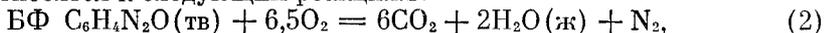
Теплота сгорания бензфуроксана					
0,17992	2,963	1008,90	3,32	10,86	5528,6
0,17474	2,884	982,00	3,73	10,81	5536,6
0,17171	2,920	994,26	3,45	12,28	5525,0
0,17905	2,953	1005,49	3,18	11,10	5535,9
0,15852	2,544	890,40	3,04	10,59	5531,0
0,15412	2,476	866,60	3,59	10,82	5529,4
0,16195	2,586	905,10	2,76	7,04	5528,2

Ср. 5530,6 ± 3,3

\* *m* — навеска вещества; Δ*T* — подъем температуры калориметра с поправкой на теплообмен; *Q*<sub>общ.</sub> — общее тепловыделение в калориметре; *q*<sub>HNO<sub>3</sub></sub> и *q*<sub>пр.</sub> — поправки на образование азотной кислоты и сгорание медной проволоки; Δ*u*'<sub>В</sub> — теплота сгорания соединений в условиях бомбы.

Сжигание образцов производилось на калориметрической установке с тепловым эквивалентом 350,0 ± 0,2 кал/град. В табл. 1 представлены ре-

зультаты опытов по определению теплот сгорания БФ и БФО. Теплоты сгорания относятся к следующим реакциям:



и измерены равными  $-754,8 \pm 0,6$  и  $-752,8 \pm 0,4$  ккал/моль, соответственно. После введения поправок Вошберна и работы расширения газов были найдены теплоты сгорания в стандартных условиях: для БФ  $\Delta H_{\text{сг}}(\text{тв}) = -753,9 \pm 0,6$ , для БФО  $\Delta H_{\text{сг}}^{\circ}(\text{тв}) = -751,5 \pm 0,4$  ккал/моль. Энтальпии образования БФ и БФО вычислены согласно уравнениям (2) и (3)  $\Delta H_f^{\circ}(\text{тв}) = 53,0 \pm 0,6$  ккал/моль,  $\Delta H_f^{\circ}(\text{тв}) = 50,6 \pm 0,4$  ккал/моль соответственно. При расчете энтальпий образования теплоты образования  $\text{CO}_2(\text{г})$  и  $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$  принимались равными  $-94,051$  и  $-68,317$  ккал/моль соответственно.

Для определения энтальпий образования БФ и БФО в газовой фазе экспериментально найдены зависимости упругости насыщенных паров этих соединений от температуры. Эти зависимости, найденные по методу наименьших квадратов, выражаются уравнениями:

$$\text{БФ } \lg P = 11,90 - 3728,0/T \quad (\text{в интервале } 5-25^{\circ}), \quad (4)$$

$$\text{БФО } \lg P = 12,07 - 4291,1/T \quad (\text{в интервале } 15-450^{\circ}). \quad (5)$$

Для нахождения зависимости упругости насыщенных паров от температуры использовался эффузионный метод, конструкция ячейки Кнудсена описана (1). По уравнениям (4) и (5) вычислены теплоты сублимации БФ  $\Delta H_{\text{субл}} = 17,1 \pm 0,2$  и БФО  $\Delta H_{\text{субл}} = 19,6 \pm 0,2$  ккал/моль. С учетом теплот сублимаций принимаем следующие величины энтальпий образования в газовой фазе: для БФ  $\Delta H_f^{\circ}(\text{г}) = 70,1 \pm 0,8$ , БФО  $\Delta H_f^{\circ}(\text{г}) = 70,2 \pm 0,6$  ккал/моль.

Полученные экспериментальные данные позволяют оценить энергию диссоциации  $\text{N} \rightarrow \text{O}$  в N-окиси бензфуразана. Согласно реакции (1), можно написать термохимическое уравнение

$$D(\text{N} \rightarrow \text{O}) = \Delta H_f^{\circ}(\text{г})(\text{БФ}) + \Delta H_f^{\circ}(\text{O}) - \Delta H_f^{\circ}(\text{г})(\text{БФО}). \quad (6)$$

Теплота образования атомарного кислорода принимается равной  $59,56$  ккал/моль (2).

Расчет по уравнению (6) дает для связи  $\text{N} \rightarrow \text{O}$  величину энергии диссоциации  $D(\text{N} \rightarrow \text{O}) = 59,5 \pm 1,4$  ккал. Знание величины энергии связи  $\text{N} \rightarrow \text{O}$  позволяет сделать важный для термохимии органических соединений, содержащих фуразановые и фуроксановые циклы, вывод, что энтальпии образования этих соединений должны быть близки. Это следует из рассмотрения в общем виде теплот атомизаций соединений. Для фуроксанов (ФО) и фуразанов (Ф) выражения для теплот атомизаций могут быть представлены следующим образом:

$$\text{Ф} \quad \Delta H_{\text{ат}} = \Delta H_f^{\circ}(\text{г})(\text{Ф}) + \sum \Delta H_{\text{ат}}(\text{Ф}) = -\sum n_i q_i(\text{Ф}), \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \text{ФО} \quad \Delta H_{\text{ат}} &= \Delta H_f^{\circ}(\text{г})(\text{ФО}) + \sum \Delta H_{\text{ат}}(\text{Ф}) + \Delta H_f^{\circ}(\text{O}) = \\ &= -[\sum n_i q_i(\text{Ф}) + D(\text{N} \rightarrow \text{O})], \end{aligned} \quad (8)$$

где  $\sum n_i q_i$  — сумма энергий связи в соединении,  $\sum \Delta H_{\text{ат}}(\text{Ф})$  — сумма теплот атомизации элементов фуразана.

В уравнение (8) в левой части добавлен член, учитывающий теплоту образования атомарного кислорода, а в правой — энергию связи  $\text{N} \rightarrow \text{O}$ . Как показано в настоящей работе, эти величины близки, поэтому вычитание уравнений (8) и (7) приводит к тождеству  $\Delta H_f^{\circ}(\text{г})(\text{Ф}) = \Delta H_f^{\circ}(\text{г})(\text{ФО})$ .

Институт химической физики  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
25 III 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 I. V. Hamilton, T. F. Fagley, J. Chem. Eng. Data, 13, 4, 523 (1968). 2 В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич и др., Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средства к электрону. Справочник, Изд. АН СССР, 1968.