

УДК 541.11+547.1'3

ХИМИЯ

Г. М. КОЛЬЯКОВА, И. Б. РАБИНОВИЧ, Н. С. ВЯЗАНКИН, Е. Н. ГЛАДЫШЕВ
**ТЕРМОХИМИЯ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ,
СОДЕРЖАЩИХ СВЯЗИ КРЕМНИЙ — РТУТЬ И ГЕРМАНИЙ — РТУТЬ**

(Представлено академиком Г. А. Разуваевым 30 XI 1971)

Способность аналогов углерода — кремния, германия и олова образовывать ковалентные связи со ртутью установлена сравнительно недавно (1-3). Изучение соединений ряда $(R_3E)_2Hg$, где R — углеводородный радикал, E — Si или Ge, позволяет получить ряд важных сведений о природе связей гетероэлемент — гетероэлемент. Химия этих соединений своеобразна. Наряду со значительной термостойкостью они чувствительны к действию света и обладают высокой реакционной способностью. В работе (4) показано, что эти соединения могут широко применяться для синтетических целей. Термохимических данных о биметаллических соединениях практически нет.

В связи с этим в данной работе калориметрически определены энтальпии сгорания $[(C_2H_5)_3Ge]_2Hg$, $[(изо-C_3H_7)_3Ge]_2Hg$ и $[(C_2H_5)_3Si]_2Hg$. По полученным значениям энтальпий сгорания рассчитаны энтальпии образования указанных соединений и средние энергии диссоциации связей E—Hg, где E — Si или Ge. Синтезы бис-(триэтилсилил)-бис-(триэтилгермил)- и бис-(триизопропилгермил)-ртути выполнены по методикам, описанным в работах (1-3). И.к. спектры этих веществ соответствовали данным (5). Физико-химические характеристики полученных соединений приведены в табл. 1. Они хорошо согласуются с данными (1-3). Энтальпии

Таблица 1

Некоторые физические свойства изученных соединений

| Соединение | Т. выпл. °С (мм рт. ст.) | n_D^{20} | d_4^{20} , г/см ³ | Нз, вес. % | |
|--------------------------|-----------------------------|------------|-----------------------------------|------------|-----------|
| | | | | найдено | вычислено |
| $[(C_2H_5)_3Si]_2Hg$ | 98—100 (1) | 1,4676 | 1,426 | 46,63 | 46,53 |
| $[(C_2H_5)_3Ge]_2Hg$ | 113—120 (1,5) | 1,5695 | 1,724 | 38,59 | 38,56 |
| $[(изо-C_3H_7)_3Ge]_2Hg$ | 118 (1) | 1,5482 | 1,488 | 33,02 | 33,25 |

сгорания определены в изотермическом калориметре с бомбой перевернутого типа. Тепловой эквивалент прибора установлен по эталонной бензойной кислоте (теплота сгорания $\Delta U = -6324,0$ кал/г при взвешивании в воздухе; 1 калория = 4,1840 джоулей) и составлял $2612,0 \pm 1$ кал/град. Бомбу заполняли очищенным кислородом до 35 атм. Подъем температуры во время опыта, составлявший 1,8—2,2°, измерялся с точностью 0,001°.

Все вещества сжигали в стеклянных ампулах, заполнение которых производили при пониженном давлении и в токе сухого аргона. Для обеспечения поджигания, полного сгорания и указанного выше подъема температуры исследуемое вещество сжигали совместно с таблеткой бензойной кислоты. Во избежание образования $HgNO_3$ бомбу перед заполнением кислородом продували им в течение 7—10 мин. Воду в бомбу не вводили. Поджигание производили платиновой проволокой, накаливавшейся электрическим током, которая была соединена с таблеткой бензойной кислоты хлопчатобумажной нитью.

мажной нитью. Сжигание производили в тигле из специальной стали. Условия поджигания во всех опытах были одинаковыми. Отсутствие окиси углерода в продуктах сгорания установлено методом (6).

В ряде случаев после сгорания силли- и гермилпроизводных ртути наряду с соответствующими двуокисями в тигле были обнаружены продукты неполного сгорания в виде неокислившегося углерода и соответствующих металлов (Si, Ge), которые анализировали, как в работе (7). Вся ртуть в свободном состоянии оседала на стенках бомбы. При анализе окиси ртути не было обнаружено. Экспериментально найденные количества CO₂ в газообразных продуктах сгорания соответствовали формульному содержанию углерода в веществе с точностью 0,1%.

Суммарное количество теплоты, выделившееся во время опыта в бомбе, составляло 5000—6500 кал. При вычислении энтальпий сгорания изучавшихся веществ учитывали поправки на теплообмен (по формуле

Таблица 2

Стандартные энтальпии сгорания (ΔH_c^0), образования (ΔH_f^0) в среднем энергии диссоциации D связей Si—Hg и Ge—Hg (ккал/моль)

| Вещество | $-\Delta H_c^0$ (ж) | $-\Delta H_f^0$ (ж) | $-\Delta H_f^0$ (г) | \bar{D} (E—Hg) |
|--|---------------------|---------------------|---------------------|------------------|
| (C ₂ H ₅) ₃ Si—Hg—Si (C ₂ H ₅) ₃ | 2542±4 | 42±4 | 28±4,5 | 20±3 |
| (C ₂ H ₅) ₃ Ge—Hg—Ge (C ₂ H ₅) ₃ | 2386±4 | 31±4 | 16±1,5 | 8±3 |
| (<i>изо</i> -C ₃ H ₇) ₃ Ge—Hg—Ge (<i>изо</i> -C ₃ H ₇) ₃ | 3319±4 | 73±4 | 60±1,5 | 17±3 |

Ренью — Пфаундлера), сгорание бензойной кислоты (2500—4000 кал), сгорание нити (7—10 кал) и образование твердых продуктов неполного сгорания (10—30 кал). Найденные энтальпии сгорания изученных веществ до CO₂ (газ), H₂O (жидк.), SiO₂ (аморф.) (крист., гексагонал) и Hg (мет.) при $P = 1$ атм, и $T = 298^\circ$ К приведены в табл. 2. Для энтальпий сгорания указаны удвоенные средние квадратичные ошибки 7—9 измерений. В расчетах ΔH_f^0 (ж) по ΔH_c^0 использованы следующие данные: ΔH_f^0 (CO(г)) = -94,051 (8), ΔH_f^0 (H₂O(ж)) = -68,315 (8), ΔH_f^0 (SiO₂ (аморф.)) = -215,6 (9), ΔH_f^0 (GeO(гексагонал.)) = -132,2 (10).

Энтальпии парообразования изученных веществ, нужные для пересчета ΔH_f^0 (ж) в ΔH_f^0 (г) найдены по температурной зависимости давления пара (11). По значениям ΔH_f^0 (г), ккал/моль, изученных веществ, радикалов C₂H₅ (26 (12)), *изо*-C₃H₇ (176 (12)), атомов Si (107,7 (9)), Ge (91,5 (8)) и Hg (14,65 (13)) рассчитаны энтальпии диссоциации ($\Delta H_{\text{дис}}^0$) исследованных соединений на этильные (изопропильные) радикалы и атомы Si, Ge, Hg.

Расчет средних энергий диссоциации связей Si—Hg и Ge—Hg проводился по уравнению $\Delta H_{\text{дис}}^0 = 6\bar{D}(E-Et) + 2\bar{D}(E-Hg)$, где коэффициенты 6 и 2 — число связей E—Et и E—Hg в данном соединении. При этом использованы значения: $\bar{D}(Si-Et) = 62,4$, рассчитанная по ΔH_f^0 (Et₄Si(г)) из (14); (Ge—Et) = 59 ккал (15). В литературе нет данных относительно $\bar{D}(Ge-*изо*-Pr)$, необходимой для расчета $\bar{D}(Ge-Hg)$ в *изо*-Pr₃Ge₂Hg. Однако из ряда данных следует, что $\bar{D}(E-*изо*-Alk)$ на несколько килокалорий меньше, чем $\bar{D}(E-n-Alk)$, а именно:

$$\bar{D}(\text{Sn} - n\text{-Pr}) = 46; \quad \bar{D}(\text{Sn} - \text{изо-Pr}) = 42 \text{ (15);}$$

$$\bar{D}(\text{Hg} - n\text{-Pr}) = 23,7; \quad \bar{D}(\text{Hg} - \text{изо-Pr}) = 20 \text{ (16);}$$

$$\bar{D}(n\text{-Pr} - \text{HgJ}) = 53,4; \quad \bar{D}(\text{изо-Pr} - \text{HgJ}) = 49,8 \text{ (17);}$$

$$\bar{D}(\text{B} - n\text{-C}_4\text{H}_9) = 86 \text{ (18);} \quad \bar{D}(\text{B} - \text{изо-C}_4\text{H}_9) = 82 \text{ (19).}$$

Так как $\bar{D}(\text{Ge} - n\text{-Pr}) = 57$ (¹⁵), считали, что $\bar{D}(\text{Ge} - \text{изо-Pr}) = 55 \pm 3$ ккал.

Следует отметить, что в работе (²⁰) для $D[(\text{CH}_3)_3\text{SiHg} - \text{Si}(\text{CH}_3)_3]$ масс-спектрометрически найдено значение равное $13,6 \pm 1,5$ ккал.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

Поступило
1 XI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. С. Вязанкин, Е. Н. Гладышев и др. ЖОХ, 38, № 8, 1803 (1968).
² Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, Е. Н. Гладышев, ДАН, 151, 1326 (1963).
³ В. Н. Глушакова, Ю. А. Александров, Е. Н. Анфилов, ЖОХ, 39, № 8, 1896 (1969). ⁴ N. S. Vyazankin, G. A. Razuvaev, O. A. Kruglaya, Organometallics in Chemical Synthesis, in press. ⁵ А. Н. Егорочкин, С. Я. Хоршев и др. ЖОХ 38, 276 (1968). ⁶ Б. Г. Еремина, Газовый анализ, М.—Л., 1955.
⁷ В. И. Тельной, Г. М. Кольякова и др., ДАН, 185, № 2, 374 (1969). ⁸ Nat. Bur. Stan. Techn. Note № 270—273, U. S. Dep. of Commerce, Washington, 1968. ⁹ J. A. N. A. F. Thermochemical Table Dow Chemical CO, Midland, Michigan, 1962—1969. ¹⁰ J. L. Bills, F. A. Cotton, J. Phys. Chem., 68, 806 (1964). ¹¹ Г. П. Брагин, М. X. Карапетьянц и др., Тр. Московск. хим.-технол. инст. им. Д. И. Менделеева, 71 (1972).
¹² S. W. Benson, Thermochemical Kinetics, N. Y., 1968. ¹³ В. И. Веденеев и др., Энергии разрыва химических связей, Справочник, Изд. АН СССР, 1962. ¹⁴ В. И. Тельной, И. Б. Рабинович, ЖФХ, 40, 1556 (1966). ¹⁵ A. S. Carson, P. G. Laye et al., J. Chem. Thermodynamics, 2, 659 (1970). ¹⁶ A. S. Carson, B. R. Wilmshurst, J. Chem. Thermodynamics, 3, 2 (1971). ¹⁷ C. T. Mortimer, H. O. Pritchard, H. A. Skinner, Trans. Farad. Soc., 48, 220 (1952). ¹⁸ H. Johnson, M. V. Kilday, E. J. Prosen, J. Res. Nat. Bur. Stand., 65, A 215 (1961).
¹⁹ Г. А. Гальченко, Р. М. Варущенко, ЖФХ, 37, № 11, 2513 (1963). ²⁰ J. A. Connor, G. Finney, Chem. Commun., № 6, 178 (1966).