

УДК 541.11

ХИМИЯ

В. И. ТЕЛЬНОЙ, И. Б. РАБИНОВИЧ, Б. И. КОЗЫРКИН,
Б. А. САЛАМАТИН, К. В. КИРЬЯНОВ

ТЕРМОХИМИЯ РЯДА АЛКОГОЛЯТОВ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

(Представлено академиком Г. А. Разуваевым 21 I 1972)

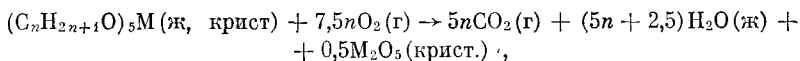
Изучение термохимических свойств соединений переходных металлов необходимо для развития теории процессов разложения этих веществ с получением чистых металлов или других продуктов, а также важно для теории химической связи. В связи с этим в данной работе измерены энтальпии сгорания $(\text{RO})_5\text{Nb}$ и $(\text{RO})_5\text{Ta}$, где $\text{R}=\text{CH}_3$, C_2H_5 и $n\text{-C}_4\text{H}_9$, по которым вычислены их стандартные энтальпии образования и средние энергии диссоциации связей $\text{RO}-\text{Nb}$ и $\text{RO}-\text{Ta}$.

Синтезы изученных соединений выполнены по методикам, описанным в работах ^(1, 2). Вещества, очищенные дистилляцией в вакууме, имели температуры кипения, совпадающие с литературными. В пределах точности элементарного анализа (0,5%) содержание всех элементов в соединениях совпадало с формульным составом. Энтальпии сгорания определены в калориметре В-08 конструкции ВНИИМ. Тепловое значение калориметрической системы устанавливали по эталонной бензойной кислоте ($\Delta U_c = -6324$ кал/г при взвешивании в воздухе, 1 кал = 4,1840 Дж) с удвоенной средней квадратичной ошибкой 0,02%. Температура воды в оболочке автоматически поддерживалась постоянной с точностью $\pm 0,002^\circ\text{C}$. Давление кислорода в бомбе составляло 25 атм. Вещества помещались в бомбу в полиэтиленовых ампулах, в кварцевый тигель. Ввиду легкой гидролизуемости соединений предварительные работы с ними проводились в атмосфере сухого аргона. Поджигание навесок производилось путем разряда конденсатора на платиновую проволоку ⁽³⁾, соединенную с полиэтиленовой ампулой посредством хлопчатобумажной нити.

При работе с пентагидратом ниобия для измерения подъема температуры использован платиновый термометр сопротивления ($R \approx 50$ ом), включенный в мостовую схему, как рекомендовано в работе ⁽⁴⁾; в остальных случаях применялся ртутный метастатический термометр.

Навеску вещества в ампуле определяли по количеству углекислого газа, образующегося при его сгорании. Массу углекислого газа в продуктах сгорания определяли с точностью $5 \cdot 10^{-4}$ г, что было установлено в результате анализа CO_2 в продуктах сгорания эталонной бензойной кислоты. Предварительно найдено, что при сгорании 1 г полиэтилена ($\Delta U_c = 11111 \pm 3$ кал/г) образуется 3,1422 г CO_2 . После опыта в тигле и на стенках бомбы были белые кристаллы пятиокиси ниобия или тантала. Продуктов неполного окисления металлов не было обнаружено.

Сгорание изученных соединений соответствовало уравнению:



где $\text{M}=\text{Nb}$ или Ta .

Экспериментальные данные по определению энтальпии сгорания приведены в табл. 1.

При вычислении стандартной энтальпии сгорания (ΔH°) изученных соединений учитывались поправка на разность теплоемкостей содержащих-

Таблица 1

m , г	Δt , °C	$q_{\text{п}}$, кал	$q_{\text{б.к.}}$, кал	$q_{\text{н}}$, кал	$-\Delta U_{\text{с}}$, кал/г	m , г	Δt , °C	$q_{\text{п}}$, кал	$q_{\text{н}}$, кал	$-\Delta U_{\text{с}}$, кал/г
Пентаметилат ниобия, $W = 3530,0$ кал/град						Пентаэтилат ниобия, $W = 19417$ кал/ом				
0,3769 ₂	1,844 ₆	5171,7	—	15,7	3510,2	0,4235 ₂	0,35727 (ом)	4746,2	7,5	5151,1
0,5813 ₄	1,886 ₁	1232,4	2276,5	10,1	3506,2	0,8415 ₉	0,39008	3228,8	8,4	5151,8
0,4225 ₅	2,042 ₄	1116,5	4603,1	7,0	3508,6	0,4854 ₇	0,35062	4297,6	9,2	5149,9
0,3679 ₁	2,056 ₁	830,1	5100,0	8,0	3504,9	0,5870 ₅	0,34660	3693,5	9,6	5153,4
0,4430 ₃	1,705 ₆	1352,3	3109,6	8,4	3507,8	0,3520 ₇	0,30498	4094,7	11,6	5153,7
0,4167 ₇	1,993 ₆	912,2	4657,4	7,8	3504,1	0,6474 ₉	0,24613	1436,3	7,6	5149,3
0,2403 ₇	1,973 ₄	968,7	5147,0	7,8	3502,9					
0,2580 ₁	1,987 ₃	987,7	5116,4	6,4	3504,1					
Пента-н-пропилат ниобия, $W = 3530,0$ кал/град						Пентаэтилат тантала, $W = 3529,0$ кал/град				
0,7212 ₂	1,883 ₃	2139,8	—	8,7	6235,8	1,3018 ₂	2,5800	3827,5	10,4	4044,7
0,7807 ₁	2,012 ₄	2221,8	—	9,6	6238,7	0,9897 ₇	1,987 ₅	3366,0	8,4	4046,3
0,6870 ₆	2,044 ₉	1843,4	1082,1	7,6	6235,9	0,9817 ₅	2,088 ₆	3379,5	11,4	4049,1
0,6929 ₉	1,874 ₅	2282,5	—	7,6	6241,5	1,3184 ₇	2,485 ₆	3421,2	7,6	4049,1
0,8559 ₆	2,143 ₄	2223,0	—	9,5	6232,8	1,4475 ₇	2,586 ₆	3254,8	8,0	4047,3
0,6870 ₆	1,984 ₉	2711,2	—	8,0	6235,1	1,0948 ₁	2,376 ₅	3942,2	11,6	4046,8
0,8305 ₆	2,102 ₆	2231,7	—	6,8	6239,5	1,1904 ₂	2,475 ₃	3906,6	7,6	4047,2
0,6099 ₂	1,975 ₂	2374,9	781,4	10,8	6237,9					
0,7046 ₅	2,117 ₅	1797,9	1276,8	7,8	6232,0					
Пентаметилат тантала, $W = 3539,0$ кал/град						Пента-н-пропилат тантала, $W = 3529,5$ кал/град				
1,8750 ₃	2,270 ₃	2302,5	3442,2	10,5	2608,9	0,787 ₇	2,010 ₆	3078,7	9,0	5091,9
1,7473 ₂	2,200 ₂	3223,2	—	9,2	2604,8	0,8638 ₅	2,038 ₅	2789,0	7,2	5089,4
1,4653 ₆	1,827 ₆	2629,8	—	13,8	2605,9	0,5850 ₅	1,645 ₅	2818,4	8,0	5094,4
1,5387 ₄	2,441 ₉	4612,7	—	13,4	2609,5	0,6818 ₅	2,121 ₄	2933,4	9,4	5092,0
1,1524 ₁	2,188 ₃	4723,5	—	16,4	2608,0	0,9512 ₂	1,997 ₃	2194,6	9,6	5092,0
1,2693 ₄	1,892 ₂	2138,0	1238,6	7,2	2608,6	0,7479 ₄	1,971 ₁	2141,0	8,6	5089,6
1,0420 ₅	2,003 ₃	4571,6	—	9,1	2609,8	0,8217 ₄	2,102 ₁	3223,0	8,0	5094,7
1,1036 ₁	2,009 ₅	4536,1	—	10,3	2606,2					

Примечания. 1) W — тепловое значение калориметра; m — масса сжигаемого соединения; Δt — подъем температуры, исправленный с учетом теплообмена; $q_{\text{п}}$, $q_{\text{б.к.}}$, $q_{\text{н}}$ — поправки на теплоту сгорания полиэтилена, бензойной кислоты и нити; $\Delta U_{\text{с}}$ — теплота сгорания при постоянном объеме и начальном давлении 25 атм. 2) Поправка на теплоту образования водного раствора азотной кислоты в каждом опыте составила около 1 кал.

Таблица 2

Вещество	$-\Delta H_{\text{с}}^0$, к	$-\Delta H_f^0$, к	ΔH_v^0	$-\Delta H_f^0$, г	$\bar{D}(\text{RO}-\text{M})$
$(\text{CH}_3\text{O})_5\text{Nb}$	871,5 $\pm$ 0,4	337,9 $\pm$ 0,6	19,2 $\pm$ 2,5	318,7 $\pm$ 3,1	100,2 $\pm$ 2,6
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_5\text{Nb}$	1642,6 $\pm$ 0,4	378,6 $\pm$ 0,6	18,9 $\pm$ 2,0	359,7 $\pm$ 3,6	99,7 $\pm$ 2,7
$(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_5\text{Nb}$	2426,4 $\pm$ 0,8	406,7 $\pm$ 1,0	24,4 $\pm$ 1,6	382,3 $\pm$ 2,6	100,0 $\pm$ 2,5
$(\text{CH}_3\text{O})_5\text{Ta}$	888,3 $\pm$ 0,4	338,8 $\pm$ 0,6	21,1 $\pm$ 3,2	327,7 $\pm$ 3,8	104,9 $\pm$ 2,8
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_5\text{Ta}$	1647,3 $\pm$ 0,5	391,6 $\pm$ 0,7	18,9 $\pm$ 2,0	372,7 $\pm$ 2,7	105,2 $\pm$ 2,6
$(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_5\text{Ta}$	2430,2 $\pm$ 0,8	420,5 $\pm$ 1,0	26,6 $\pm$ 2,1	393,9 $\pm$ 3,1	105,1 $\pm$ 2,6

ся в бомбе веществ в опытах с бензойной кислотой и в опытах с исследуемым веществом, поправка Уолшберна и поправка, обусловленная изменением числа молей газов. Полученные величины ΔH^0 приведены в табл. 2, где указаны удвоенные средние квадратичные ошибки.

При вычислении энтальпии образования использованы следующие величины (ккал/моль): $\Delta H_f^0(\text{CO}_2, \text{г}) = -94,05$; $\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}) = -68,32$ (°); $\Delta H_f^0(\text{Nb}_2\text{O}_5, \text{крст.}) = -453,5 \pm 0,4$ (°); $\Delta H_f^0(\text{Ta}_2\text{O}_5, \text{крст.}) = -488,8 \pm 0,5$ (°).

Эффузионным методом Кнудсена в интервале 85—185° измерена температурная зависимость давления пара соединений, по которой вычислена их энтальпия парообразования в этом интервале температур. Было принято, что она меньше стандартной энтальпии парообразования на $1,5 \pm \pm 0,5$ ккал/моль. Метилаты ниобия и тантала при стандартных условиях кристаллические соединения. Исходя из энтальпий парообразования метилатов, мы оценили их энтальпии плавления в 3 ± 1 ккал/моль.

Полученные таким образом стандартные энтальпии парообразования (сублимации) (ΔH_v^0) с ошибкой, обусловленной погрешностью экспери-

ментального определения давления пара и указанными приближениями (в ккал/моль), приведены в табл. 2. Там же приведены стандартные энтальпии образования (ΔH_f^0 (ккал/моль); к — конденсированное состояние, г — газообразное) средние энергии диссоциации (ккал) ($\bar{D}$) связей RO—M, вычисленные по формуле

$$\bar{D}(\text{RO} - \text{M}) = \frac{1}{5} \{ \Delta H_f^0(\text{M}, \text{г}) + 5 \Delta H_f^0(\text{RO}, \text{г}) - \Delta H_f^0[(\text{RO})_5\text{M}, \text{г}] \}.$$

При вычислении $\bar{D}$ использованы значения (ккал/моль): $\Delta H_f^0(\text{Nb}, \text{г}) = 172,5$; $\Delta H_f^0(\text{Ta}, \text{г}) = 186,8$ (⁸); $\Delta H_f^0(\text{CH}_3\text{O}, \text{г}) = 2 \pm 2$; $\Delta H_f^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}, \text{г}) = -6,7 \pm 2$; $\Delta H_f^0(\text{n-C}_3\text{H}_7\text{O}, \text{г}) = -11 \pm 2$ (⁹).

В качестве средних значений $\bar{D}$ для связи RO—Nb следует принять 100 ± 3 ккал, а для связи RO—Ta 105 ± 3 ккал. Из сравнения полученных нами величин средней энергии диссоциации связей с известной $\bar{D}(\text{RO} - \text{V}) = 87,5$ ккал (в трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$)₄V (¹⁰), видно, что $\bar{D}(\text{RO} - \text{Ta}) > \bar{D}(\text{RO} - \text{Nb}) > \bar{D}(\text{RO} - \text{V})$, т. е. с увеличением атомного номера металла величина $\bar{D}(\text{RO} - \text{M})$ для переходных металлов V группы возрастает. Интересно, что $\bar{D}(\text{RO} - \text{Nb})$ и $\bar{D}(\text{RO} - \text{Ta})$ мало зависят от вида радикала, что характерно также и для связи RO—Ti в алкохолятах титана по данным работы (¹¹).

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

Поступило
7 I 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. C. Bradley, W. Wardlow, A. Whitley, J. Chem. Soc., 1955, 726. ² D. C. Bradley, B. N. Chakravarti, W. Wardlow, J. Chem. Soc., 1956, 2381. ³ А. Н. Корнилов, И. М. Волкова, С. М. Скуратов, ЖФХ, 38, 3035 (1964). ⁴ С. М. Скуратов, Н. Н. Горошко, Измерительная техника, № 2, 6 (1964). ⁵ F. D. Rossini et al., Selected Val. Chem. Thermodyn. Prop., Nat. Bur. Stand. Circ. 500 (1952). ⁶ А. Н. Корнилов, В. Я. Леонидов, С. М. Скуратов, ЖФХ, 38, 2013 (1964). ⁷ G. Z. Humphry, J. Am. Chem. Soc., 76, 978 (1954). ⁸ В. И. Веденеев и др., Энергии разрыва химических связей. Справочник, Изд. АН СССР, 1962. ⁹ J. A. Kerr, Chem. Rev., 66, 465 (1966). ¹⁰ D. C. Bradley, M. I. Hillyer, Trans. Farad. Soc., 62, 2382 (1966). ¹¹ D. C. Bradley, M. I. Hillyer, Trans. Farad. Soc., 62, 2374 (1966).