

В. И. ТЕЛЬНОЙ, И. Б. РАБИНОВИЧ, В. А. УМИЛИН

ТЕРМОХИМИЯ НЕКОТОРЫХ БИСАРЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА

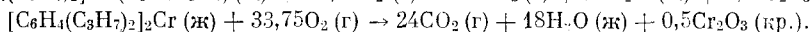
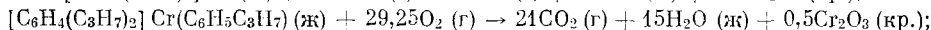
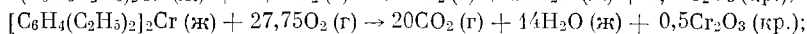
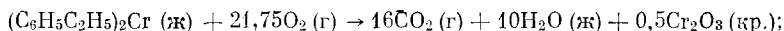
(Представлено академиком Г. А. Разуваевым 4 VII 1972)

В связи с применением ареновых соединений хрома в ряде областей науки и техники представляет интерес измерение их термохимических свойств. В частности соответствующие данные необходимы для разработки технологии процессов разложения указанных веществ при получении чистого хрома, а также важны для теории химической связи. Ввиду этого авторами (¹) и в работах (², ³) calorиметрически определена энтальпия образования ряда ареновых соединений хрома, в том числе соединений, имеющих метильные заместители в бензольном кольце.

В данной работе получена стандартная энтальпия сгорания бисэтилбензолхрома (I), бис-*o*-днэтилбензолхрома (II), изопропилбензол-*o*-динизопропилбензолхрома (III) и бис-*o*-динизопропилбензолхрома (IV); вычислена стандартная энтальпия образования этих веществ и средняя энергия диссоциации связей хром — лиганд. Изученные соединения синтезированы и очищены методами (⁴⁻⁶). Чистота использованных в работе веществ, по данным хроматографического анализа, составляла 99,5 мол.%, причем присутствующие примеси представляли собой смеси соответствующих ближайших гомологов.

Энтальпии сгорания определены в усовершенствованном calorиметре В-08 первоначальной конструкции ВНИИМ. Тепловое значение calorиметрической 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 с точностью $\pm 0,002^\circ$. Давление кислорода в бомбе составляло 25 атм. Вещества помещали в бомбу в полиэтиленовых ампулах, в кварцевом тигле. Предварительные работы с ними проводили в атмосфере сухого аргона. Поджигание навесок производилось путем разряда конденсатора на платиновую проволоку, соединенную с полиэтиленовой ампулой посредством хлопчатобумажной нити. Для измерения подъема температуры использован платиновый термометр сопротивления ($R \approx 50$ ом), включенный в мостовую схему (⁷). Навеску вещества в ампуле устанавливали по количеству углекислого газа, образующегося при сгорании. Точность определения массы CO_2 была $5 \cdot 10^{-4}$ г, что установили по результатам анализа продуктов сгорания эталонной бензойной кислоты. Предварительно экспериментально нашли, что при сгорании 1 г полиэтилена ($\Delta U_c = -11112 \pm 3$ кал/г) получалось 3,1410 г CO_2 . Продуктов неполного окисления хрома не обнаружили.

Сгорание изученных соединений соответствовало следующим уравнениям:



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

Таблица 1

m , г	Δt , ом	$q_{\text{п}}$, кал	$q_{\text{н}}$, кал	$-\Delta U_{\text{с}}$, кал/г	$-\Delta U_{\text{с}}$, ккал/моль
Бисэтилбензолхром, $w = 19417$ кал/ом					
0,5378	0,41768	3348,0	8,0	8837,4	2336,6
0,5303	0,39595	2987,7	12,6	8837,0	2335,9
0,4452	0,36980	3235,5	11,4	8832,4	2334,7
0,5451	0,37933	2531,9	12,4	8843,0	2337,5
0,5160	0,41567	3501,4	10,3	8832,8	2334,8
0,5530	0,42801	3409,2	11,5	8840,4	2336,8
0,5143	0,37949	2815,3	10,0	8830,6	2334,2
0,4928	0,37675	2945,0	12,1	8841,2	2337,0
Бис-о-диэтилбензолхром, $w = 19417$ кал/ом					
0,3674	0,32859	2975,8	16,2	9218,9	2954,1
0,4008	0,35827	3243,7	15,1	9223,8	2955,7
0,5018	0,35220	2192,6	14,3	9227,9	2957,0
0,5115	0,37417	2534,1	13,8	9220,3	2954,6
0,4934	0,39046	3008,6	14,9	9237,0	2959,9
0,4817	0,37467	2813,3	14,1	9231,3	2958,1
0,4922	0,38795	2971,8	15,0	9234,1	2959,0
Изопропилбензол-о-диизопропилбензолхром, $w = 19366$ кал/ом					
0,6350	0,50628	3909,1	7,4	9270,8	3100,8
0,6141	0,52251	4415,1	8,7	9271,1	3100,9
0,5276	0,43787	3584,6	8,8	9257,2	3096,2
0,6001	0,46163	3372,4	7,0	9262,3	3098,0
0,5686	0,44848	3399,4	7,8	9277,6	3103,1
0,5233	0,44178	3688,6	9,5	9279,0	3103,5
0,5838	0,45667	3418,3	8,3	9275,6	3102,4
0,4432	0,38422	3323,0	8,3	9268,7	3100,4
0,4650	0,42301	3872,1	9,0	9268,3	3100,0
Бис-с-диизопропилбензолхром, $w = 19417$ кал/ом					
0,3139	0,28991	2644,6	10,4	9471,4	3566,4
0,5568	0,41247	2718,0	10,8	9480,8	3570,0
0,3308	0,30716	2818,6	11,6	9470,8	3566,2
0,4936	0,40121	3103,0	10,2	9476,8	3568,5
0,4464	0,35366	2619,1	10,4	9490,2	3573,5
0,2672	0,24071	2129,3	10,4	9479,9	3569,6
0,3548	0,27987	2053,0	10,2	9484,2	3571,3
0,3693	0,29504	2212,5	12,2	9485,7	3571,8

Примечание. w — тепловое значение калориметра; Δt — подъем температуры с учетом поправки на теплообмен; $q_{\text{п}}$, $q_{\text{н}}$ — поправки на теплоту сгорания полиэтилена и нити; $\Delta U_{\text{с}}$ — теплота при постоянном объеме и начальном давлении 25 атм. Поправка на теплоту образования водного раствора азотной кислоты в каждом опыте составляла около 2 кал.

При вычислении стандартной энтальпии сгорания учитывались поправка Уотшерна и поправка, обусловленная изменением числа молей газов.

При вычислении энтальпии образования использованы величины (ккал/моль): $\Delta H_f^0(\text{CO}_2, \text{г}) = -94,052$, $\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}) = -68,317$ ⁽⁸⁾ и $\Delta H_f^0(\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{кр.}) = -272,7 \pm 0,4$ ⁽⁹⁾. В работах ⁽¹⁰⁻¹²⁾ измерена температурная зависимость давления пара ряда ареновых соединений ванадия, хрома и молибдена, по которой вычислены их энтальпии парообразования. Исходя из результатов ⁽¹⁰⁻¹²⁾, нами приняты значения стандартной энтальпии парообразования, равные 18 ± 2 ккал/моль для соединений I, II и 24 ± 2 ккал/моль для соединений III, IV.

Полученные величины стандартной энтальпии сгорания ($\Delta H_{\text{с}}^0$) с удвоенной квадратичной ошибкой, а также стандартной энтальпии образования ($\Delta H_{\text{с}}^0$; ж — жидкое состояние, г — газообразное) приведены в табл. 2.

При вычислении средней энергии диссоциации ($\bar{D}$) связей хром — лиганд использованы энтальпии образования изученных соединений в газовой фазе (табл. 2) и величины (ккал/моль): $\Delta H_f^0(\text{Cr}, \text{г}) = 95,000$ ⁽¹³⁾;

Таблица 2

Вещество	$-\Delta H_c^0$	$-\Delta H_f^0(\text{ж})$	$-\Delta H_f^0(\text{г})$
	ккал/моль		
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cr}$	$2340,4 \pm 0,8$	$-45,9 \pm 1,0$	$-33,9 \pm 3,0$
$[\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{Cr}$	$2962,5 \pm 1,7$	$11,3 \pm 1,9$	$-6,7 \pm 3,9$
$[\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_3\text{H}_7)_2]_2\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_7)$	$3406,5 \pm 1,6$	$29,7 \pm 1,8$	$5,7 \pm 3,8$
$[\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_3\text{H}_7)_2]_2\text{Cr}$	$3576,6 \pm 1,8$	$46,7 \pm 2,0$	$22,7 \pm 4,0$

$\Delta H_f^0(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5, \text{г}) = 7,42$; $\Delta H_f^0[\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2, \text{г}] = -4,52$; $\Delta H_f^0(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_7, \text{г}) = 0,94$; $\Delta H_f^0[\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_3\text{H}_7)_2, \text{г}] = -17 \pm 1$ ⁽¹⁵⁾. Получено (ккал): $\bar{D}(\text{Cr}-\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5) = 38$, $\bar{D}[\text{Cr}-\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2] = 40$, $\bar{D}(\text{Cr}-\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_7) = 42$ и $\bar{D}[\text{Cr}-\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_3\text{H}_7)_2] = 43$. Точность вычисленных значений $\bar{D} \sim 2$ ккал.

Используя полученные в работах ⁽¹⁾ и ⁽¹⁵⁾ соответственно энтальпии образования (35 ± 2 ккал/моль) и энтальпию сублимации ($21,7 \pm \pm 0,1$ ккал/моль) бибензохрома, имеем $\bar{D}(\text{Cr}-\text{C}_6\text{H}_5) = 39 \pm 1$ ккал, что хорошо согласуется с масс-спектрометрическим значением $\bar{D}(\text{Cr}-\text{C}_6\text{H}_5) = 39$ ккал ⁽¹⁶⁾. Результаты работ ⁽²⁾ и ⁽³⁾ для $\Delta H_f^0[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}, \text{кр.л.}]$, равные соответственно 21 ± 8 и 50 ± 2 ккал/моль, считаем менее точными. Из сравнения приведенных выше величин $\bar{D}(\text{Cr}-\text{лиганд})$ следует, что в пределах ошибки эксперимента и расчета средние энергии диссоциации связей хром-лиганд в соединениях I-IV и бибензохроме совпадают между собой.

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

Поступило
15 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Тельнов, И. В. Рабцевич и др., ЖОХ, 46, 802 (1972).
- ² A. E. Fischer, J. A. Cotton, G. W. Wilkinson, J. Phys. Chem., 63, 154 (1959).
- ³ E. O. Fischer, S. Schreiner, A. Reckziegel, Chem. Ber., 94, 258 (1961).
- ⁴ E. O. Fischer, W. Hafner, Zs. Naturforsch., 10, 665 (1955).
- ⁵ Л. Н. Вертюлина, Г. А. Домрачев и др., ЖОХ, 33, 285 (1963).
- ⁶ Г. Г. Девятых, В. А. Умилли, Ю. Б. Зверев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1689.
- ⁷ С. М. Скуратов, Н. И. Герошко, Измерительная техника, № 2, 6 (1964).
- ⁸ D. D. Wagman, W. H. Evans et al., Tables of Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Technical Note 270-3, Nat. Bur. Stand., Washington, 1968.
- ⁹ A. D. Mah, J. Am. Chem. Soc., 73, 3363 (1951).
- ¹⁰ Г. Г. Девятых, В. А. Умилли, Ю. Б. Зверев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 949.
- ¹¹ В. А. Умилли, И. Е. Федоров и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 2805.
- ¹² В. А. Умилли, В. Е. Ванчагова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 651.
- ¹³ D. R. Stull, G. C. Sinke, Thermodynamic Properties of the Elements, Advances in Chemistry, Ser. № 18, Washington, 1956.
- ¹⁴ J. T. S. Andrews, E. F. Westrum, N. Bjerrum, J. Organomet. Chem., 17, № 2, 293 (1969).
- ¹⁵ E. J. Prosen, W. H. Johnson, E. D. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Stand., 36, 455 (1946).
- ¹⁶ Г. Г. Девятых, Н. В. Ларин, П. Е. Гайваронский, ЖОХ, 39, 1823 (1969).