

Член-корреспондент АН СССР Г. Г. ДЕВЯТЫХ, И. Б. РАБИНОВИЧ,
В. И. ТЕЛЬНОЙ, Г. К. БОРИСОВ, Л. Ф. ЗЮЗИНА

ТЕРМОХИМИЯ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НЕКОТОРЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

В данной работе впервые измерены стандартные энтальпии сгорания трициклопентадиенилов скандия, иттрия, лантана, празеодима, тулия и иттербия, вычислены их стандартные энтальпии образования и средние энергии диссоциации связей циклопентадиенил — металл. Изученные соединения синтезированы и очищены по (1). Суммарное количество примесей в каждом из них, по данным масс-спектрометрического анализа, не превышало 0,01%. Энтальпии сгорания определены в калориметре В-08. Тепловое значение калориметрической системы (19 502 кал/ом, 1 кал. = 4,184 дж.) установлено по эталонной бензойной кислоте ($\Delta U_c = 6324$ кал/г при взвешивании в воздухе) с удвоенной средней квадратичной ошибкой 0,02%. Температуру воды в оболочке автоматически поддерживали постоянной с точностью $\pm 0,002^\circ\text{C}$. Давление кислорода в бомбе было 30 ат.

Для предотвращения окисления до поджигания и достижения полноты сгорания исследуемые соединения в условиях вакуума помещали в расплавленный парафин определенной массы и вместе с ним, после его затвердевания, использовали в калориметрических опытах. Навески вещества помещали в кварцевый тигель. Поджигание производили путем разряда конденсатора на платиновую проволоку, соединенную с навеской посредством хлопчатобумажной нити. Массу взятого для опыта металлоорганического вещества устанавливали по количеству CO_2 в продуктах сгорания. Определение углекислого газа проводили с точностью $5 \cdot 10^{-4}$ г, что было установлено анализом CO_2 , образующегося при сгорании эталонной бензойной кислоты. Предварительно найдено, что при сгорании 1 г парафина ($\Delta U_c = -11 172 \pm 2$ кал/г) образуется $3,1208 \pm 0,0008$ г углекислого газа. Для измерения подъема температуры использован платиновый термометр сопротивления ($R \approx 50$ ом), включенный в мостовую схему, как рекомендовано в (2). Изменение сопротивления термометра во время опыта (0,50–0,55 ом) измеряли с точностью $4 \cdot 10^{-5}$ ом.

Рентгенографически было установлено, что при сгорании трициклопентадиенилпразеодима образуется кристаллический окисел Pr_6O_{11} , а при сгорании других соединений — кристаллические окислы состава M_2O_3 , где М — Sc, Y, La, Tm и Yb. Неокислившиеся металлы или окислы другого состава в твердых продуктах сгорания не обнаружены. Реакция на окись углерода в газообразных продуктах сгорания (пропускание их через раствор двуххлористого палладия) дала отрицательный результат.

Суммарное количество теплоты, выделявшееся во время опытов, составляло 10 000–11 000 кал. При вычислении энтальпии сгорания учитывались поправки на теплообмен, на сгорание парафина (7000–8000 кал), сгорание нити (10–15 кал), образование азотной кислоты (1–2 кал), а также поправка Уошберна и поправка, обусловленная изменением числа молей газов.

Полученные значения энтальпии сгорания (ΔH_c°) изученных соединений до CO_2 (г), H_2O (ж) и соответствующего окисла металла при $P=1$ ат и $T=298^\circ\text{K}$ приведены в табл. 1 (указаны средние квадратичные ошибки 6–7 измерений). Там же приведены стандартные энтальпии об-

разования (ΔH_f^0) в кристаллическом (кр) и газообразном (г) состояниях и средние энергии диссоциации (\bar{D}) связей C_5H_5-M , вычисленные по формуле

$$\bar{D}(C_5H_5-M) = 1/3 \{3\Delta H_f^0(C_5H_5, г) + \Delta H_f^0(M, г) - \Delta H_f^0[(C_5H_5)_3M, г]\}.$$

При вычислении ΔH_f^0 газообразных циклопентадиенилов Y, La, Pr, Tm и Yb использованы энтальпии сублимации, найденные в ^(3, 4) из температурной зависимости давлений пара. Энтальпия сублимации $(C_5H_5)_3Sc$,

Т а б л и ц а 1

Энтальпии сгорания, образования и средние энергии диссоциации связей циклопентадиенил — металл (ккал/моль)

Вещество	ΔH_c^0 (кр)	ΔH_f^0 (кр)	ΔH_f^0 (г)	$\bar{D}(C_5H_5-M)$
$(C_5H_5)_3Sc$	-2148 ± 1	$-3,2$	23,0	73
$(C_5H_5)_3Y$	-2140 ± 1	$-10,8$	15,9	78
$(C_5H_5)_3La$	-2146 ± 1	$-6,4$	21,0	77
$(C_5H_5)_3Pr$	-2144 ± 2	$-6,7$	23,3	72
$(C_5H_5)_3Tm$	-2137 ± 1	$-11,8$	14,8	65
$(C_5H_5)_3Yb$	-2147 ± 1	7,0	33,0	51

равная 23,2 ккал/моль, была определена таким же методом в данной работе. Было принято, что стандартная энтальпия сублимации изученных веществ превышает экспериментальные значения (измерения проводились в интервале температур 200—400°) на 3 ± 1 ккал/моль. Другие величины, использованные при термодимических расчетах, приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Энтальпии образования (ккал/моль), использованные в расчетах

Вещество	ΔH_f^0	Вещество	ΔH_f^0
$CO_2, г.$	$-94,051$ ⁽⁵⁾	$Yb_2O_3, кр.$	$-433,7 \pm 0,5$ ⁽¹¹⁾
$H_2O, ж.$	$-68,315$ ⁽⁵⁾	$Sc, г.$	$91,0 \pm 0,2$ ⁽¹²⁾
$Sc_2O_3, кр.$	$-456,4 \pm 0,5$ ⁽⁶⁾	$Y, г.$	$101,5 \pm 0,2$ ⁽¹²⁾
$Y_2O_3, кр.$	$-455,4 \pm 0,5$ ⁽⁷⁾	$La, г.$	$103,0 \pm 0,1$ ⁽¹²⁾
$La_2O_3, кр.$	-458 ⁽⁸⁾	$Pr, г.$	$89,1 \pm 0,3$ ⁽¹²⁾
$Pr_6O_{11}, кр.$	$-1365,6$ ⁽⁹⁾	$Tm, г.$	$59,1 \pm 0,2$ ⁽¹²⁾
$Tm_2O_3, кр.$	$-451,4 \pm 1,4$ ⁽¹⁰⁾	$Yb, г.$	$36,3 \pm 0,1$ ⁽¹²⁾

К сожалению, литературные данные для $\Delta H_f^0(C_5H_5, г)$ плохо согласуются между собой. Мы использовали значение $\Delta H_f^0(C_5H_5, г) = 50$ ккал/моль ⁽¹³⁾.

Точность вычисленных значений $\bar{D}(C_5H_5-M)$ (табл. 1) без учета погрешности в величине $\Delta H_f^0(C_5H_5, г) \sim 1$ ккал.

Как следует из табл. 1, с ростом атомного номера металла в ряду La, Pr, Tm, Yb происходит уменьшение средней энергии диссоциации связи циклопентадиенил — металл, $\bar{D}(C_5H_5-Y)$ и $\bar{D}(C_5H_5-La)$ в пределах ошибки определения совпадают между собой и на 5–6 ккал превышают значение той же величины для связи C_5H_5-Sc .

В ⁽¹⁴⁾ по масс-спектрометрическим результатам вычислена энтальпия процесса



равная 58 ± 5 ккал/моль. Используя данные табл. 1 и 2, находим $\Delta H_f^0((C_5H_5)_2Yb, г) = 41$ ккал/моль и $\bar{D}(C_5H_5-Yb) = 48$ ккал.

Следовательно, средние энергии диссоциации связи циклопентадиенил — иттербий в $(C_5H_5)_3Yb$ и в $(C_5H_5)_2Yb$ близки между собой, что указывает на небольшую энергию перехода иттербия из двухвалентного в трехвалентное состояние.

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

Поступило
18 III 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Г. Краснова, Г. К. Борисов, Г. Г. Девягых, ЖНХ, т. 16, 1733 (1971). ² С. М. Скуратов, Н. Н. Горошко, Измерительная техника, № 2, 6 (1964). ³ Г. Г. Девягых, Г. К. Борисов, С. Г. Краснова, ДАН, т. 203, 110 (1972). ⁴ Г. Г. Девягых, Г. К. Борисов и др., ДАН, т. 212, 127 (1973). ⁵ D. D. Wagman, W. N. Evans et al., Nat. Bur. Stand. (U.S.), Tech. Note 270-3 (1968). ⁶ E. J. Huber, E. L. Head, C. E. Holley, J. Phys. Chem., v. 67, 1731 (1963). ⁷ Idem, v. 61, 497 (1957). ⁸ F. D. Rossini, D. D. Wagman et al., Values of Chemical Thermodynamic properties, Circ. 500, 1952. ⁹ R. L. Montgomery, Bur. Mines Report of Investig., 5468, U.S. Dept. of Interior, Washington, 1959. ¹⁰ E. J. Huber, E. L. Head, C. E. Holley, J. Phys. Chem., v. 64, 379 (1960). ¹¹ Idem, v. 60, 1457 (1956). ¹² С. Е. Хабертан, А. Н. Доане, J. Chem. Soc., v. 41, 2818 (1964). ¹³ В. И. Тельной, И. Б. Рабинович, Тр. по хим. и хим. технол., Горький, в. 2, 12 (1972). ¹⁴ J. L. Thomas, R. G. Hayes, J. Organomet. Chem., v. 23, 487 (1970).