

цов проводили смешением вакуумированных растворов стехиометрических количеств реагентов.

ГЖХ-анализ жидких продуктов проводили на приборе Цвет 2-65, газ-носитель — гелий. Условия приведены в табл. 2.

Выводы

1. Дихлорид трифенилвисмута реагирует с алкоголятами лития $ROLi$ ($R = \text{изо-}C_3H_7, C_4H_9, \text{втор.}-C_4H_9, \text{трет.}-C_4H_9, \text{цикло-}C_6H_{11}$) с количественным образованием $LiCl$ и термически неустойчивых диалкоксидов трифенилвисмута. Первичные и вторичные диалкоксиды трифенилвисмута восстанавливаются при комнатной температуре до алкоксидов $Bi(III)$ с образованием бензола и соответствующих карбонильных соединений.

2. Ди-трет.-бутилокситрифенилвисмут распадается с образованием фенил-трет.-бутилового эфира и алкоксида $Bi(III)$. Методом «спиновых ловушек» зафиксированы при этом фенильные радикалы и радикалы растворителя.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Додонов В. А., Брилкина Т. Г., Гуцин А. В. — ЖОХ, 1981, т. 51, с. 2380.
- [2] Barton D. H. R., Lester D. J., Motherwell W. B., Barros Papoula M. T. — Chem. Commun., 1979, p. 705; 1980, p. 246.
- [3] David S., Thieffry A. — Tetrahedron Lett., 1981, v. 22, p. 2885, 5083.
- [4] Кочешков К. А., Сколдинов А. П., Землянский И. Н. Методы элементоорганической химии. Сурьма, висмут. — М.: Наука, 1976, с. 433.

Горьковский государственный
университет имени Н. И. Лобачевского

Поступило в Редакцию
23 февраля 1983 г.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ИСПАРЕНИЯ ДИМЕТИЛ- И ДИЭТИЛЦИНКА

А. Е. Соколовский, А. К. Бавс

В последние годы значительно возрос интерес к алкильным соединениям цинка в связи с их использованием в радиоэлектронике [1, 2]. Однако в литературе мало сведений по термодинамике испарения этих соединений. Так, в работах [3, 4] приведены существенно различающиеся теплоты испарения диэтилцинка (36.7 кДж/моль [3], 40.2 кДж/моль [4]). В установке измерения давления пара [4] имелся контакт цинкоорганического соединения с ртутным затвором, который не обеспечивал достаточной герметичности системы. Для диметилцинка данные по равновесию жидкость—пар приведены в работе [5], однако в ней не указана методика измерения давления. Приведенные в литературе минимальные температуры термического разложения (523 К для $Zn(Me)_2$ [6] и 473 К для $Zn(Et)_2$ [7]) позволяют только приблизительно оценить термическую стабильность указанных соединений.

Целью настоящей работы явилось изучение состояния диметил- и диэтилцинка в газовой фазе, определение их термической стабильности и получение термодинамических характеристик процесса испарения. Для исследований был выбран статический метод с мембранным нуль-манометром, который обеспечивает высокую точность измерения давления пара при непосредственном его определении. Работа проводилась в ус-

ловиях, исключаящих контакт исходного соединения с воздухом и инертными газами, что особенно важно в связи с высокой реакционной способностью цинкорганических соединений.

Экспериментальные данные в виде $p=f(T)$ приведены на рис. 1, из которого следует, что на участках (1) экспоненциальный ход кривых отвечает давлению насыщенного пара. Прямолинейные участки (2) отвечают изменению давления пара в соответствии с законом Гей-Люссака, что указывает на завершение процесса испарения. Четкий переход из насыщенного в область ненасыщенного пара указывает на высокую чистоту исходных соединений. Средние молекулярные массы, рассчитанные по уравнению Менделеева—Клапейрона из величин давления пара, навески исходного вещества и объема мембранной камеры приведены в табл. 1. Для расчета использовались значения давления пара, лежащие на линии, отвечающей газовому расширению, от точки перехода в область ненасыщенного пара до температур начала заметного термического разложения (30—60 точек на каждой прямой).

Анализ приведенных данных показывает, что молекулярные массы, полученные из экспериментальных величин давления, в пределах ошибки опыта совпадают с молекулярными массами, вычисленными из формулы. Это указывает на отсутствие ассоциации в газовой фазе.

ТАБЛИЦА 1

Экспериментальные молекулярные массы диметил- и диэтилцинка
($M_{Zn(CH_3)_2} = 95,4$ у. е., $M_{Zn(C_2H_5)_2} = 123,4$ у. е.)

| Соединение | № опыта | Температура, К | Давление, $p \cdot 10^{-3}$, Па | $M_{ср.}$, у. е. |
|---|---------|----------------|----------------------------------|-------------------|
| Zn(CH ₃) ₂ | 1 | 273.2—473.2 | 14.6—25.4 | 95.6 ± 0.2 |
| | 2 | 285.2—473.2 | 26.6—44.2 | 95.6 ± 0.2 |
| | 3 | 293.2—473.2 | 39.9—64.4 | 95.3 ± 0.2 |
| | 4 | 298.2—473.2 | 46.6—74.0 | 95.5 ± 0.1 |
| Zn(C ₂ H ₅) ₂ | 1 | 343.2—390.8 | 16.3—18.6 | 124.2 ± 0.5 |
| | 2 | 370.6—393.2 | 32.9—35.4 | 123.6 ± 0.2 |
| | 3 | 367.2—390.6 | 46.2—49.5 | 123.6 ± 0.2 |
| | 4 | 376.2—391.0 | 68.1—70.8 | 123.4 ± 0.2 |

Температуру начала заметного термического разложения определяли по отклонению от линии газового расширения и изменению давления при длительном термостатировании. В предварительных опытах было установлено, что цинкорганические соединения разлагаются с увеличением числа молей газообразных соединений, однако общее изменение давления не превышает 20%. Опыты проводили при температурах, приведенных в работе [7] (563.2 К для диметилцинка и 473.2 К для диэтилцинка). Определение температуры начала термического разложения осуществляли при длительном термостатировании системы (до 30 суток для каждой температуры). Установленная температура начала заметного термического разложения диметилцинка соответствует 488 К. Увеличение давления в системе составило 1—2%. Диэтилцинк начинает разлагаться при температуре 396 К, и прирост давления в мембранной камере не превышает 4%. При этом на поверхности мембранной камеры образуются отдельные кристаллы металлического цинка.

Исследование процесса испарения проводили в температурных интервалах 244—323 К для диметилцинка и 253—399 К для диэтилцинка. Для диметилцинка нижний предел определялся температурой плавления, а верхний предел у диэтилцинка — началом термического разложения. На рис. 2 приведены зависимости давления насыщенных паров от температуры в координатах $\lg p=f(1/T)$. Прямолинейность зависимостей указывает на правильный выбор интерполяционного уравнения. Значения

Т А Б Л И Ц А 2
 Параметры процесса испарения $Zn(Alk)_2$

| Соединение | A | B | $\Delta H_{T_0}^0$, кДж/моль | $\Delta S_{T_0}^0$, Дж/(моль · К) | $T_{к.}$, К |
|----------------|---------------|------------------|-------------------------------|------------------------------------|--------------|
| $Zn(CH_3)_2$ | 1586 ± 8 | 10.00 ± 0.03 | 30.4 ± 0.2 | 96.0 ± 0.5 | 317.3 |
| $Zn(C_2H_5)_2$ | 2025 ± 15 | 10.15 ± 0.05 | 38.8 ± 0.40 | 99.0 ± 0.8 | 391.5 |

констант A и B и расчетные величины термодинамических параметров приведены в табл. 2. Для диметилцинка также была проведена попытка обработки данных по уравнению Антуана с подстановкой константы $C=216$, предложенной в работе [5]. Расчеты показали, что полученные нами экспериментальные величины давления хуже описываются этим уравнением, чем уравнением $\lg p = -A/T + B$. Это указывает на недостаточную точность определения константы C в работе [5], что связано с использованием в расчетах данных по давлению пара при температуре ниже температуры плавления диметилцинка.

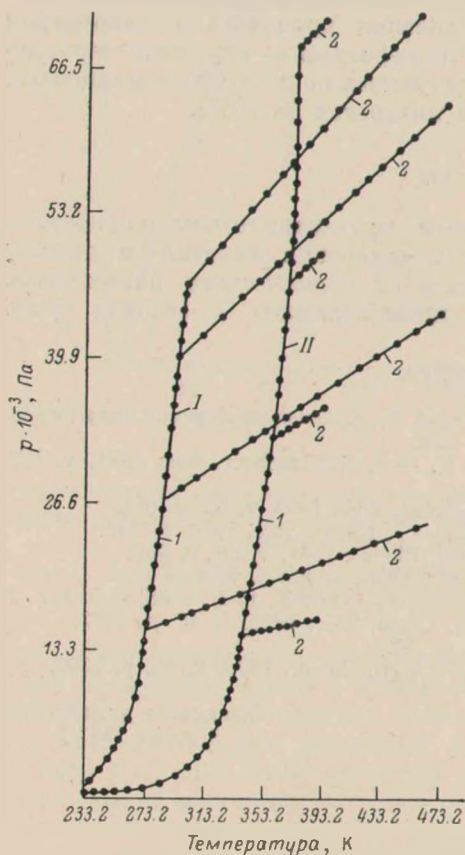


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость давления паров диалкилцинка от температуры. I — $Zn(CH_3)_2$, II — $Zn(C_2H_5)_2$; 1 — изменение давления насыщенного пара, 2 — изменение давления ненасыщенного пара.

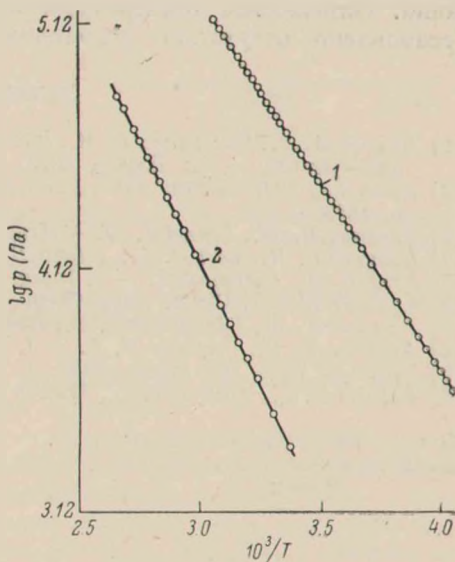


Рис. 2

Рис. 2. Зависимости давления насыщенных паров диалкилцинка от температуры, 1 — $Zn(CH_3)_2$, 2 — $Zn(C_2H_5)_2$.

При сравнении полученного значения теплоты испарения диметилцинка с данными, приведенными в литературе [5], видно, что полученная величина незначительно отличается от известной. Для диэтилцинка отличие более значительно. Это, по-видимому, связано с несовершенством методик, применяемых в предыдущих работах. Так, например, в более поздней работе [4] критерием чистоты исследуемого соединения служило совпадение давлений насыщенных паров различных фракций исследуемого вещества.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диметилцинк был синтезирован через цинк-медную пару [8]. Его очистка проводилась способом [6], а также длительным (2—3 месяца) выдерживанием диметилцинка с цинк-медной парой в запаянной ампуле. Диэтилцинк был получен по методу [9] и очищен тщательной перегонкой в токе азота. Чистоту полученных соединений контролировали хроматографически [10], а также пробой с AgNO_3 на отсутствие галогенов в продуктах термораспада.

Исходные вещества дегазировали вымораживанием газов в вакууме при охлаждении жидким азотом. Навеску соединения определяли по разности массы ампулы с веществом и массы осколков ампулы после заполнения нуль-манометра. Заполнение мембранной камеры проводили в вакууме 10^{-3} мм рт. ст. в цельнопаянной стеклянной системе перекомденсацией жидким азотом. Измерение давления производили манометром МЧР-3 с точностью 0.1 мм рт. ст., а температуры — ртутными термометрами с ценой деления 0.1 К. Обработку данных по давлению насыщенных паров проводили методом наименьших квадратов на ЭВМ.

Выводы

Статическим методом с мембранным нуль-манометром определены термодинамические параметры процесса испарения диметил- и диэтилцинка. Определены температуры начала их термического разложения. Установлено отсутствие ассоциации цинкдиалкилов в газовой фазе.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Бугачев А. А., Захарчина Б. И., Чудновский Ф. А. Фазовый переход полупроводник—металл. — Л.: Наука, 1978, с. 256.
- [2] Kwan Lay Chi, Shibank Tiku, Lakin K. H. — J. Electrochem. Soc., 1981, v. 127, p. 1843.
- [3] Thomson H. W., Linnet J. W. — Trans. Farad. Soc., 1936, v. 32, p. 681.
- [4] Bamford C. H., Levi D. L., Newitt B. M. — J. Chem. Soc., 1946, p. 468.
- [5] Long L. H., Cattinach J. — J. Inorg. Nucl. Chem., 1961, v. 20, p. 340.
- [6] Lambert I. — J. Chem. Phys.-Chem., Biol., 1965, v. 62, p. 576.
- [7] Разуваев Г. А., Галулина Р. Ф., Петухов Г. Г. — ЖОХ, 1968, т. 38, вып. 1, с. 3.
- [8] Renshaw R. R., Greenlaw C. E. — J. Am. Chem. Soc., 1920, v. 42, p. 1472.
- [9] Noller C. R. — Org. Synth., 1932, v. 12, p. 86.
- [10] Philipp B. J., Mudry W. L., Watson S. — Anal. Chem., 1973, v. 45, p. 2296.

Белорусский технологический институт имени С. М. Кирова
Минск

Поступило в Редакцию
9 июля 1982 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ОКИСЛЕНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В СУПЕРОКСИДЫ, КАТАЛИЗИРОВАННОГО ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ — АКЦЕПТОРАМИ ЭЛЕКТРОНА, В АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Г. А. Мацулевич, Н. А. Соколов

Ранее нами исследовано окисление щелочных металлов в супероксиды, катализируемое ароматическими кетонами, углеводородами и гетероциклическими азотсодержащими соединениями в органических апротонных растворителях [1—3]. Первичной и определяющей стадией реакции