

УДК 547.254.7:536.423.15

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ПАРООБРАЗОВАНИЯ БУТИЛЬНЫХ ЦИНКООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Соколовский А. Е., Басв А. К.

Статическим методом с мембранным нуль-манометром изучено равновесие жидкость — пар ди-*n*-бутил-, ди-*изо*-бутил-, ди-*втор*-бутил- и ди-*трет*-бутилцинка. Из зависимости давления насыщенных паров от температуры рассчитаны основные термодинамические параметры процесса парообразования указанных соединений.

Имеющиеся в литературе сведения по термодинамике процесса парообразования бутильных соединений цинка ($ZnBu_2$) представлены одной работой [1], в которой приведены данные только для ди-*n*-бутилцинка. По другим соединениям эти сведения практически отсутствуют.

Ди-*n*-бутилцинк (I) был синтезирован из смеси 1-иодбутана и 1-бромбутана и цинк-медной пары по методу, описанному в [2]; ди-*втор*-бутилцинк (II) из смеси 2-иодбутана и 2-бромбутана и цинк-медной пары — по способу, приведенному в [3]. Попытки синтезировать ди-*изо*-бутилцинк (III) с использованием цинк-медной пары по методам [2, 3] не привели к успеху. Наблюдалось только выделение значительных количеств углеводородных газов. Поэтому синтез (III) проводился с использованием реакции *изо*-бутилмагнийхлорида с хлористым цинком в эфире. Условия проведения синтеза аналогичны описанным в [4] для (I). Ди-*трет*-бутилцинк (IV) был синтезирован из хлористого цинка и соответствующего реактива Гриньяра по методу, изложенному в [5].

Очистка соединений осуществлялась для (I), (II) и (III) вакуумной перегонкой, а для IV — сублимацией в вакууме. Анализ проводился хроматографически [6]. Полученные вещества разгонялись в ампулы перегондсацией жидким азотом под вакуумом 10^{-3} торр. Ампулы хранились в жидком азоте.

Исследования проводились статическим методом с мембранным нуль-манометром. Особое внимание обращалось на заполнение нуль-манометров, которые предварительно откачивались до 10^{-3} торр и заполнялись перегондсацией цинкорганического соединения жидким азотом. Заполненные нуль-манометры хранились в жидком азоте и извлекались только непосредственно перед опытом.

Основную сложность при исследовании представляла низкая термическая стабильность бутильных цинкорганических соединений изострое-ния. Соединения (II) — (IV) медленно разлагаются при комнатной температуре даже в темноте, (I), как показали предварительные опыты, начинает медленно разлагаться при 370 К. Поэтому исследования проводились при минимальном времени термостатирования точек (5–10 мин) с навескамп, отвечающими полному переходу соединения в ненасыщенный пар при 370–390 К для (I) — (III) и 320 К для (IV). Результаты измерений в координатах p — T , приведены на рис. 1. Графики имеют вид экспоненциальных кривых, отвечающих процессу парообразования. На рис. 2 представлены зависимости $\lg p$ от $10^3/T$. Излом на графике процесса парообразования (IV) отвечает фазовому переходу (плавлению). При этом участки 1 и 2 соответствуют процессам сублимации и испарения. Для остальных соединений плавление происходит при давлениях, более низких, чем

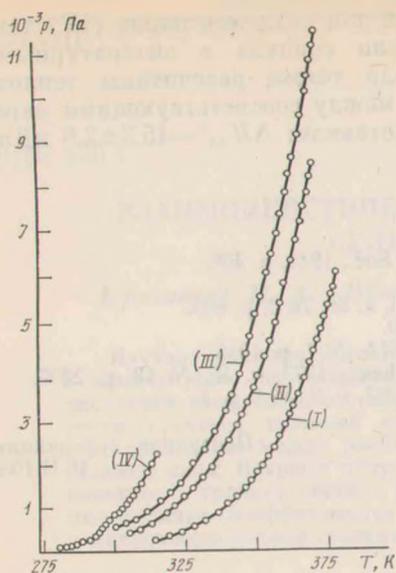


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость давления паров бутильных цинкорганических соединений (I)–(IV)

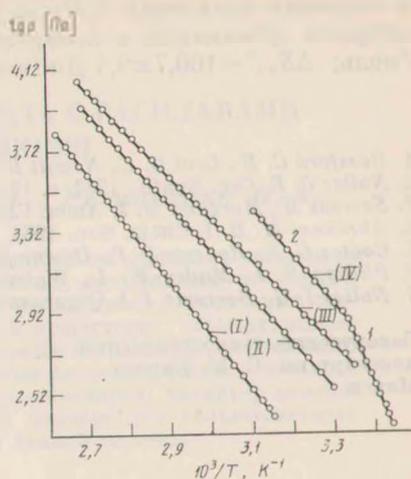


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $\lg p$ от $10^3/T$ соединений (I)–(IV)

чувствительность статического метода с мембранным нуль-манометром (13 Па), поэтому для них изучен процесс испарения. Линейный характер графиков указывает на отсутствие заметного термического разложения в условиях опытов, так как образование существенных количеств продуктов термораспада (бутана или изобутана) неминуемо привело бы к нелинейности зависимости $\lg p - 1/T$.

Математическая обработка результатов проводилась по уравнению $\lg p = -A/T + B$ методом наименьших квадратов. Полученные значения констант A и B , а также рассчитанные из них величины энтропий и энтальпий испарения и сублимации представлены в таблице.

Термодинамические свойства бутильных соединений цинка

Соединение	A	B	$\Delta H^\circ(T)$, кДж/моль	$\Delta S^\circ(T)$, Дж/моль·К	T , К
I	2645 ± 15	$10,76 \pm 0,05$	$50,7 \pm 0,3$	$110,4 \pm 0,9$	305–379
II	2136 ± 11	$9,78 \pm 0,03$	$40,9 \pm 0,2$	$91,5 \pm 0,6$	287–372
III	2330 ± 10	$10,21 \pm 0,03$	$44,6 \pm 0,2$	$99,8 \pm 0,6$	288–372
IV (исп.)	2577 ± 40	$11,47 \pm 0,15$	$49,3 \pm 0,8$	$123,9 \pm 2,7$	300–322
IV (субл.)	4938 ± 100	$19,34 \pm 0,35$	$94,6 \pm 2,0$	$274,6 \pm 6,7$	281–300

Сравнение наших результатов с данными работы [1] показывает, что полученная величина $\Delta H^\circ(T)$ для (I) несколько выше известной (42,9 кДж/моль) в интервале 294–393 К. Это, вероятно, связано с несовершенством системы заполнения мембранной камеры в работе [1].

Сравнительный анализ термодинамических параметров испарения бутильных цинкорганических соединений показывает, что в ряду (I)–(II)–(III) происходит закономерное уменьшение величин теплот и энтропий испарения. Напротив, (IV) имеет более высокие значения теплоты и энтропии испарения по сравнению с гомологами *изо*-строения.

Рассчитанная из полученных уравнений для давления паров (IV) температура плавления $300 \pm 1,2$ К практически совпала с литературными данными: 298,2 К [4, 5], 302,0 К [7]. Были также рассчитаны теплота и энтропия плавления (IV) как разность между соответствующими параметрами сублимации и испарения. Они составили: $\Delta H_{пл}^{\circ} = 45,3 \pm 2,8$ кДж/моль; $\Delta S_{пл}^{\circ} = 160,7 \pm 9,4$ Дж/моль·К.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bamford C. H., Levi O. L., Newitt B. M. J. Chem. Soc., 1946, p. 468.
2. Noller C. R. Org. Synth., 1932, v. 12, № 2, p. 86.
3. Sarroos H., Morgana M. J. Amer. Chem. Soc., 1944, v. 66, № 3, p. 893.
4. Abraham M. H. J. Chem. Soc., 1960, № 10, p. 4130.
5. Coates G. E., Roberts P. P., Downs A. J. Ibid., 1967A, № 7, p. 1085.
6. Philipp B. J., Mudry W. L., Watson S. Anal. Chem., 1973, v. 45, № 13, p. 2296.
7. Noltes I. G., Boersma J. J. Organometal. Chem., 1967, v. 9, № 1, p. 1.

Белорусский технологический
институт им. С. М. Кирова
Минск

Поступила в редакцию
16.II.1983