

УДК 536.7:547.024

А.К. Баев, канд.хим.наук,
И.Л. Гайдим, канд. хим.
наук, В.Я. Мишин, канд.
хим.наук, Е.М. Рубцов

ТЕНЗИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ДИПИВАЛОИЛМЕТАНАТОВ МЕДИ И НЕОДИМА

Среди обширного класса координационных соединений дивалоилметанаты металлов (комплекс 2,2,6,6 -- тетраметилгептандион -- 3,5) занимают особое место ввиду их высокой термической стойкости и летучести.

В настоящее время в литературе практически отсутствуют сведения по термодинамическому исследованию дивалоилметанатов металлов и в лучшем случае приводятся температуры плавления некоторых из них [1].

Данная работа посвящена термодинамическому исследованию дивалоилметанатов меди (II) и неодима (III) статическим методом с мембранным нуль-манометром [2]. Эксперименталь-

ные данные приведены на рис. 1, а и б в виде зависимости $P = f(t^{\circ}\text{C})$. Как видно из рисунков, здесь имеет место довольно сложная зависимость давления пара вещества от изменения температуры. В случае дивалоилметаната меди в первых трех опытах (1,2,3) изучено соединение, очищенное дистилляцией после синтеза с последующим двухмесячным выдерживанием при комнатной температуре. В четвертом опыте (4) для исследования взят образец после дополнительной сублимации. В первых трех опытах давление пара при одной и той же температуре различно, что, по-видимому, связано с наложением процесса термораспада на процесс испарения (а).

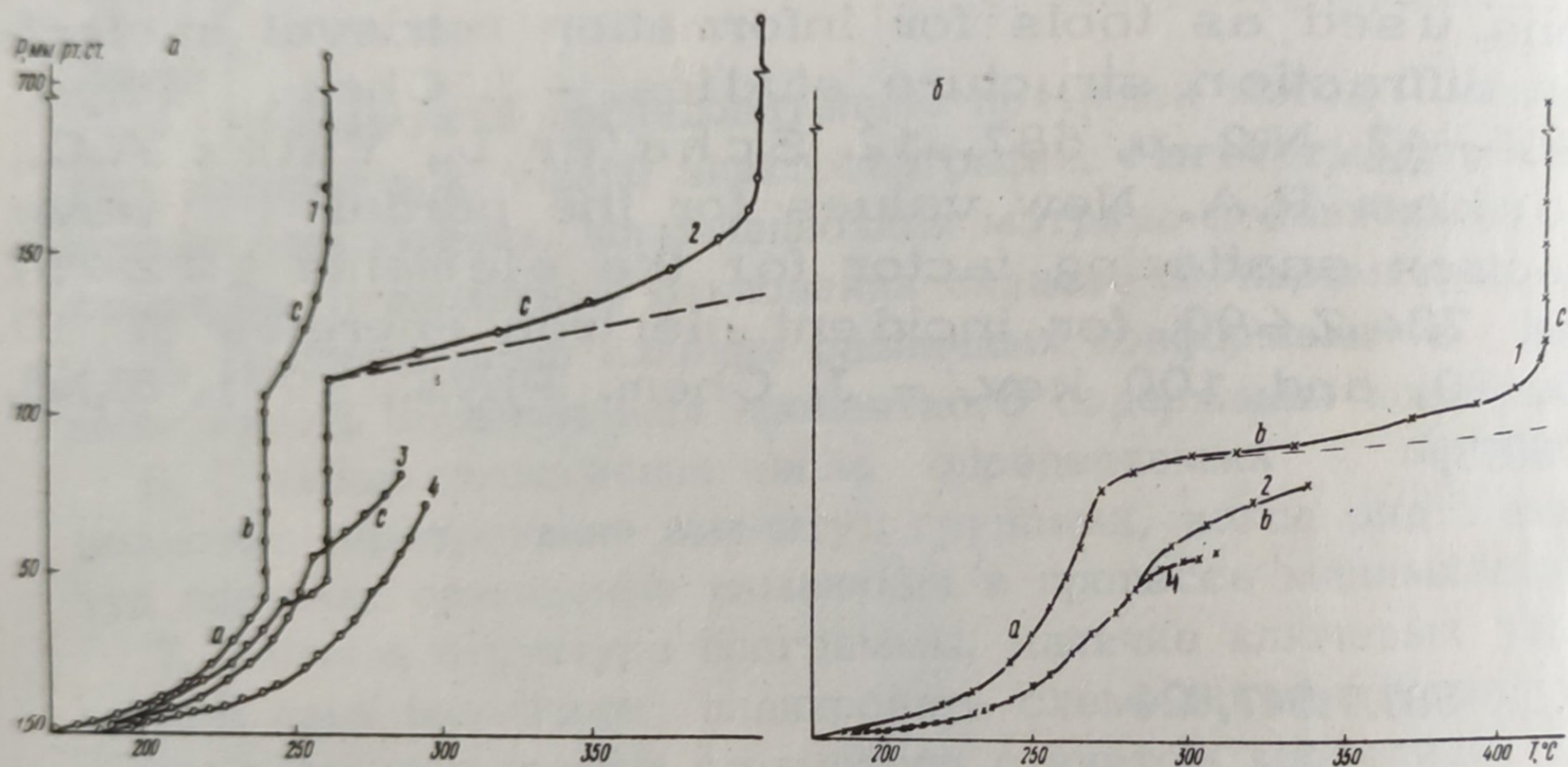


Рис. 1. Зависимость давления пара дивалоилметанатов меди (а) и неодима (б) от температуры.

Процесс термораспада $\text{Cu}(\text{thd})_2$ при постоянной температуре (б) сопровождается образованием легколетучих органических продуктов. После полного разложения дивалоилметаната меди повышение температуры системы приводит к более резкому увеличению давления, чем при простом газовом расширении (с).

Такое поведение веществ, находящихся в газовой фазе, обусловлено более глубоким термораспадом газообразных продуктов разложения $\text{Cu}(\text{thd})_2$ с получением простых углеводородов.

Эти экспериментальные данные подтверждают, что термическое разложение $\text{Cu}(\text{thd})_2$ при одной и той же температуре находится в определенной зависимости от концентрации исходного соединения. Как следствие, соотношение количества

Табл. 1. Объем мембранной камеры и исходное содержание дипивалоилметанатов меди и неодима

Опыт	Cu(thd) ₂			Nd(thd) ₃		
	m, г	V, см ³	m/V	m, г	V, см ³	m/V
1	0,0116	5,22	0,00279	0,0059	4,66	0,00126
2	0,0029	5,00	0,00058	0,0056	6,10	0,00092
3	0,0038	8,15	0,00047			
Проплавленный, сублимированный образец						
4	0,0049	7,21	0,00068	0,0070	4,72	0,00148

Табл. 2. Энтальпия и энтропия процесса испарения дипивалоилметанатов меди и неодима

Соединение	Температурный интервал, °C	ΔH_T^0 , $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	ΔS_T^0 , э.е.	$\lg P = -\frac{A}{T} + B$	
				A	B
Cu(thd) ₂	181 - 260	17,7±0,8	26,6±1,3	3874,9	8,68
Nd(thd) ₃	211 - 285	20,6±0,7	29,1±1,2	4500,0	9,24

испарившегося дипивалоилметаната меди к объему мембранной камеры (табл. 1) возрастает и степень наложения процесса термораспада Cu(thd)₂ на процесс его испарения увеличивается с повышением концентрации исходного соединения.

Тензиметрическое изучение свежеперегнанного дипивалоилметаната неодима (III) (опыт 4) показало, что процесс его испарения протекает без термораспада до 285°C и результаты измерения давления пара на подъеме и спуске температур находятся в хорошем соответствии между собой. Процесс термораспада становится заметным выше 300°C.

Экспериментальные данные по давлению пара свежесублимированных дипивалоилметанатов меди и неодима без наложения процесса их термического разложения использованы для расчета термодинамических характеристик. Рассчитанные значения энтальпии и энтропии процесса испарения Cu(thd)₂ и Nd(thd)₃ приведены в табл. 2.

Температуры кипения соответственно равны 395 и 435°C.

В ы в о д ы

1. Статическим методом с мембранным нуль-манометром изучено давление пара дипивалоилметанатов меди и неодима.
2. Термодинамические характеристики процесса испарения Cu(thd)₂ и Nd(thd)₃ описываются соответственно уравнениями:

$$\Delta G_T^{\circ} = (17700 \pm 800) - (26,6 \pm 1,3) \cdot T;$$

$$\Delta G_T^{\circ} = (20600 \pm 700) - (29,1 \pm 1,2) \cdot T.$$

Л и т е р а т у р а

1. Мошьер Р., Сивере Р. Газовая хроматография хелатов металлов. М., 1967. 2. Новиков Г.И., Суворов А.В. Мембранный нуль-манометр для измерения давления пара газов в широком интервале температур. -- "Зав.лаб"., 1959, № 6, с.750.