

УДК 536.7

## ДАВЛЕНИЕ ПАРА ЦИКЛООКТАТЕТРАЕНА

В. Г. Севастьянов, В. П. Соловьев

Статическим дифференциальным методом определено равновесное давление пара над жидким циклооктатетраеном (Cot) в интервале от 295 до 390 К с применением усовершенствованного кварцевого манометра с трубкой Бурдона. Для указанного температурного интервала получено уравнение зависимости давления насыщенного пара Cot от температуры. Найденная на основании этого уравнения средняя энтальпия испарения Cot составляет  $\Delta H_v = 39,62 \pm 0,16$  кДж/моль.

Показано, что при давлениях  $\sim 10^4$  Па ненасыщенный пар Cot ведет себя как мономерный идеальный газ и выше 560 К начинает постепенно осомоляться.

Несмотря на то что термодинамические функции циклооктатетраена (Cot) измерены и рассчитаны в широком температурном интервале [1], для равновесия между жидкостью и паром Cot известны лишь четыре пары точек давление насыщенного пара — температура [2–4], которые не согласуются между собой. С другой стороны, в последнее время, наряду с синтезом многочисленных металлорганических соединений (МОС) [5–15], содержащих Cot, начато исследование термического поведения указанных соединений [16], для чего также необходимо знать и термические свойства Cot.

## Экспериментальная часть

Для измерений использовали Cot фирмы «Merck», гарантирующей содержание основного вещества  $\geq 98$  масс.%. Газохроматографически было проверено, что суммарное содержание примесей в Cot не более 1 масс.%; Cot идентифицирован по ИК-спектру, который согласуется в большей степени с расчетом, чем с более ранними данными по ИК-спектроскопии [17].

Кварцевой прокаленной ( $\sim 800$  К) и охлажденной пищеткой тонкостенный стеклянный («спирекс») капилляр загружают на  $\sim 1/3$  длины циклооктатетраеном. После этого капилляр вакуумируют до равномерного удаления паров циклооктатетраена (уменьшение загрузки Cot в капилляре), замораживают в нем Cot ( $\sim 90$  К), запаивают и затем взвешивают. Загруженный капилляр 1 (рис. 1) помещают в трубку 2 приспособления для загрузки веществ в кварцевый манометр, после чего открытый конец трубки 2 запаивают,

Рис. 1. Кварцевый манометр Бурдона с приспособлением для загрузки вещества

и, открыв кран 3, манометр вакуумируют до остаточного давления менее 1 Па, прокаливая (при 800 К) рабочий объем 4. Запаив перетяжку 5 и охладив манометр, бойком (нержавеющая сталь) 6 вскрывают капилляр 1, при этом пары Cot конденсируются на дне рабочей камеры 4, охлаждаемой до  $\sim 90$  К. После полной переохлаждения Cot в камеру 4 запаивают перетяжку 7, извлекают и взвешивают осколки капилляра, наконец, погружают манометр в жидкостной термостат U-10 до уровня 8.

Дальнейший ход эксперимента, не считая того, что за нулевым положением стрелки манометра следят с помощью чувствительного преобразователя давления

в электрическую емкость 9 по цифровому прибору Е8-3, не отличается от общепринятого [18].

Температура в ходе эксперимента до 370 К поддерживалась с точностью  $\pm 0,05$  град, а выше — с точностью  $\pm 0,1$  град. Средняя чувствительность измерения дифференциального давления кварцевым манометром с преобразователем давления в электрическую емкость составляла 4 Па, точность измерения давления —  $\pm 7$  Па.

### Обсуждение результатов

Нами было измерено равновесное с жидкостью давление пара  $p_{от}$  при различных температурах в интервале от 295 до 390 К. В координатах  $\lg p - 1/T$  экспериментальные точки тяготеют к прямой. По методу наименьших квадратов с учетом того, что как давление, так и температура

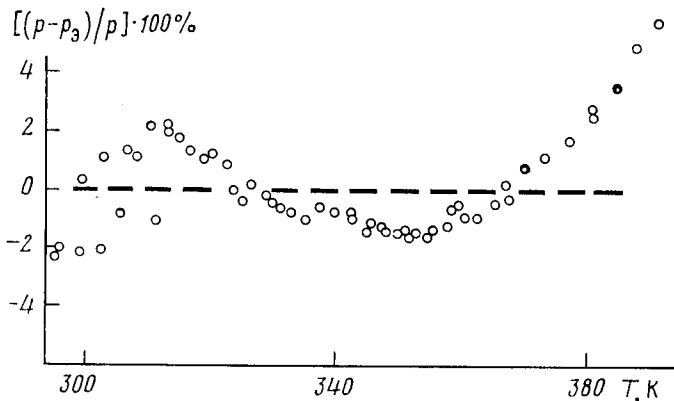


Рис. 2. Температурная зависимость разброса экспериментальных точек давления насыщенного пара циклооктатетраена ( $p_s$ ) относительно среднестатистической линии ( $p$ )

были измерены с некоторой случайной погрешностью [19], получено уравнение, связывающее логарифм давления насыщенного пара  $p_{от}$  с температурой

$$\lg p [\text{Па}] = -(2069 \pm 9)/T + (40,006 \pm 0,025). \quad (4)$$

На основании этого уравнения рассчитана средняя энтальпия испарения  $p_{от}$  в интервале 295—390 К, равная  $\overline{\Delta H}_v = 39,62 \pm 0,16$  кдж/моль. По литературным данным [1] величина  $\Delta H_{v, 298}$  составляет 43,095 кдж/моль.

На рис. 2 представлена зависимость отношения  $(p - p_s)/p$  от температуры. Здесь  $p_s$  и  $p$  — давление насыщенного пара  $p_{от}$  при определенной температуре, соответственно экспериментальное и найденное по уравнению (4). Из данных рис. 2 следует, что среднестатистическая точность эксперимента составляет  $\approx 0,6\%$ . Случайные ошибки по измерению давления не выходят за пределы  $\pm 5\%$ .

Авторы благодарят М. К. Старчевского и Л. В. Гоеву за помощь при анализе и идентификации циклооктатетраена.

Академия наук СССР  
Институт общей и  
неорганической химии  
им. Н. С. Курнакова  
Москва

Поступила  
31.V.1978

### ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Сталл, Э. Вестрам, Г. Зинке, Химическая термодинамика органических соединений, «Мир», М., 1971, стр. 453.
2. Dictionary of organic Compounds, v 1, N. Y., 1965, p. 796.
3. Химическая энциклопедия, т. 5, «Советская энциклопедия», М.—Л., 1966, стр. 848.

4. Faraday's Encyclopedia of Hydrocarbon Compounds, v. C8, London, 1948, p. 600.
5. G. Schroder, Cyclooctatetraen, Verlag Chemie. G.m.b.H., 1965, s. 28.
6. H.-D. Amberger, R. D. Fischer, B. Kanellakopoulos, Theoret. Chim. Acta, 37, 105, 1975.
7. E. Cernia, A. Mazzei, Inorg. Chim. Acta, 1974, 10, 239.
8. Müller jorn u.a., Chem. Ber., 109, 1211, 1976.
9. S. R. Ely, T. E. Hopkins, C. W. De-Kock, J. Amer. Chem. Soc., 98, 1624, 1976.
10. A. Westerhof, H. U. De Liefde Meijer, J. Organometal. Chem., 116, 319, 1976.
11. A. Greco, S. Cesca, G. Bertalini. J. Organometal. Chem., 113, 321, 1976.
12. G. R. Stevenson, I. Ocasio, Tetrahedron Lett., № 6, 427, 1976.
13. Пат. США кл. 260-429 СУ № 3932477, 1976.
14. Методы элементоорганической химии, Подгруппы меди, скандия, титана, ванадия, хрома, марганца, Лантаноиды и актиноиды, «Наука», М., 1974, стр. 915.
15. Лантаноиды и актиноиды, Атомиздат, М., 1977, стр. 247.
16. R. G. Bedford, J. Phys. Chem., 81, 1284, 1977.
17. M. Traetteberg, G. Hagen, S. J. Cyvin, Z. Naturforsch., 25b, 134, 1970.
18. С. Дешман, Вакуумная техника. Изд-во иностр. лит., М., 1950, стр. 214, 215.
19. Ю. В. Линник, Метод наименьших квадратов и основы математико-статистической теории обработки наблюдений, Гос. изд-во физ.-мат. лит-ры, М., 1958, стр. 287-299.