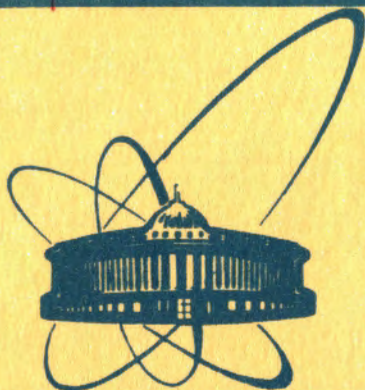


2811/2-80

23/4-80



сообщения
объединенного
института
ядерных
исследований
Дубна

P6-80-158

Л.Вашарош, Ю.В.Норсеев, В.А.Халкин

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
АСТАТАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

2. ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ
И ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ

1980

Теплота испарения и температура кипения находятся в ряду важнейших физико-химических величин, характеризующих органические соединения. Для органических производных астата определение данных величин классическими методами неприемлемо ввиду предельно низкой концентрации астата. В этом случае можно с успехом использовать газожидкостную хроматографию, применяя сравнительный метод^{/1/}, по которому строятся линейные зависимости, связывающие параметры удерживания со свойствами /искомыми для соединения астата/ соединений галогенов.

Методом газожидкостной хроматографии были определены температуры кипения ряда алкиластатидов^{/2,3/}, астатбензола^{/4-6/} и галоидных производных астатбензола^{/6,7/}. Времена удерживания галоидных производных, а также аналогичных соединений астата в указанных работах были определены на неподвижных фазах, отличающихся по полярности. Различие в полярной составляющей энергии межмолекулярного взаимодействия между галоидными производными и полярной стационарной фазой может служить причиной расхождения величин температуры кипения органических соединений астата, определенных в различных лабораториях.

Целью нашей работы явилось нахождение теплоты испарения при температуре кипения и температуры кипения некоторых ароматических соединений астата по индексам удерживания (I) этих соединений на неполярных неподвижных фазах - сквалан и апиэзон L, а также определение теплоты испарения астатбензола и изомеров астаттолуола по обратно пропорциональной зависимости их абсолютного удельного удерживаемого объема от температуры колонки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Индексы удерживания ароматических соединений галогенов, включая астат, были оценены нами в работах^{/6,8/}. Абсолютные удельные удерживаемые объемы галоидных производных бензола, астатбензола и изомеров астаттолуола измерены согласно рекомендации, данной в работе^{/9/}. В экспериментах по определению температуры кипения исследуемых соединений выполнялись условия, обычно соблюдаемые в газохроматографической практике^{/10/}. Все газохроматографические измерения проводились

минимум 5 раз для каждого соединения, как правило, при четырех температурах колонки на неполярных неподвижных фазах - сквалан и апиезон L.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Теплота испарения (ΔH_v). Эту величину можно найти как методом сравнительного расчета, так и прямым измерением абсолютного удельного удерживаемого объема.

Для расчета теплоты испарения при нормальной температуре кипения некоторых ароматических соединений астата по первому методу использовали линейную зависимость индексов удерживания ароматических галоидных соединений от их теплоты испарения. Величину ΔH_v для бензола, толуола и моногалоидных производных бензола при их нормальной температуре кипения взяли из работы /11/, а для галоидных производных толуола и фторбензола рассчитали по приближенному уравнению Кистяковского /12/. Для всех используемых величин за исключением фторбензола наблюдались четкие линейные зависимости I от ΔH_v в ряду моногалоидных соединений бензола. Величину ΔH_v для фторбензола в расчетах не учитывали.

Используемые нами линейные зависимости были вычислены по методу наименьших квадратов. Результаты газохроматографического определения теплоты испарения при нормальной температуре кипения некоторых соединений астата приведены в табл. 1

Таблица 1

Теплоты испарения (ΔH_v) ароматических соединений астата

Соединения	ΔH_v кал/моль			
	по индексам удержив.		по уравнению (I)	$\bar{\Delta H}_v$
	Сквалан	Апиезон L		
C_6H_5At	I0163	I0189	I0369	I0240 \pm 100
C_6H_4FAt	орто	I0664	I0640	I0652 \pm 70
	мета	I0367	I0373	I0360 \pm 20
	пара	I0168	I0165	I0167 \pm 20
$C_6H_4CH_3At$	орто	II017	II047	II074 \pm 110
	мета	III14	III27	III34 \pm 90
	пара	III20	III24	III72 \pm 85

и представляют собой средние значения ΔH_v , найденные при трех различных температурах колонки. Данные табл. 1 показывают хорошее совпадение результатов использования сравнительного метода определения ΔH_v на неполярных неподвижных фазах сквалан и апиезон L.

Теплота испарения при нормальной температуре кипения была также определена нами прямым методом, рекомендованным в работе /13/. Авторы предлагают использовать зависимость абсолютного удерживаемого объема (V_g) вблизи точки кипения исследуемого соединения от температуры колонки (T_c):

$$\lg V_g = \frac{\Delta H_s}{2,3RT_c} + K, \quad /1/$$

где ΔH_s - теплота растворения, R - универсальная газовая постоянная и K - константа. Известно, что теплота растворения связана с теплотой испарения соотношением

$$\Delta H_s = \Delta H_v - \Delta h, \quad /2/$$

где Δh - избыточная энтальпия смещения. Авторами работы /14/ было показано, что теплота растворения в неполярных растворителях для многих веществ совпадает с теплотой испарения. При хроматографировании веществ на неполярных стационарных фазах величина Δh составляет доли процента от ΔH_v и ею можно пренебречь, приняв $\Delta H_v \approx \Delta H_s$.

По линейной зависимости $\lg V_g$ от $1/T_c$ были определены теплоты испарения аstatбензола и изомеров аstatтолуола /табл.1/. Значения ΔH_v , найденные двумя различными методами, хорошо согласуются между собой. По утверждению авторов работы /15/, погрешность в определении теплоты испарения может составлять $\pm 600-900$ кал/моль.

Для проверки достоверности полученных по уравнению /1/ значений ΔH_v для соединений астата мы провели вышеописанным методом определение теплоты испарения моногалоидных производных, хорошо известных из литературы /10/.

В табл. 2 представлены экспериментальные значения абсолютных удельных удерживаемых объемов галоидных производных бензола, включая аstatбензол, измеренных на фазе апиезон L при различных температурах колонки вблизи температуры кипения изучаемых соединений. Здесь же приводятся теплоты испарения, найденные по уравнению /1/ методом наименьших квадратов. Для сравнения приводятся литературные данные. Наблюдается хорошее согласие.

Таблица 2

Абсолютные удельные удерживаемые объемы (V_g) и найденные по ним ΔH_v галоидных производных бензола

Соединения $t_{кип}$, °C	t_c , °C	V_g , см ³ /г	ΔH_v , кал/моль	
			по уравн. (I)	лит. /II/
C_6H_5F 85,3	81,0	91,1	7207	7534
	84,1	84,3		
	86,2	79,4		
	89,0	73,4		
C_6H_5Cl 131,7	128,0	101,6	8265	8423
	131,1	94,4		
	133,0	89,4		
C_6H_5Br 156,1	128,0	101,6	8929	8966
	131,1	94,4		
	133,0	89,4		
	136,3	82,5		
C_6H_5I 188,3	152,6	103,1	9691	9548
	154,7	97,3		
	157,0	91,9		
C_6H_5At 216±2	159,8	86,4	10369	-
	183,6	89,2		
	187,3	81,9		
	191,5	74,8		
C_6H_5At 216±2	210,0	96,2	10369	-
	213,0	90,0		
	216,0	83,3		
	217,9	80,5		
C_6H_5At 216±2	220,0	76,8	10369	-
	222,3	73,9		
	222,3	73,9		

Температуру кипения ($t_{кип}$) ароматических соединений астата можно определить на основе найденных нами прямым измерением теплот испарения по эмпирической зависимости Кистяковского^{/12/}

$$\Delta H_v = \left(1 + \frac{2\mu}{100}\right) T_{кип} (8,75 + R \ln T_{кип}), \quad /3/$$

где μ - дипольный момент, $T_{кип}$ - нормальная температура кипения /°K/. Ввиду того, что дипольные моменты соединений астата неизвестны, в расчетах мы использовали величины μ для соответствующих соединений иода, поскольку различия в значениях дипольного момента почти не влияют на определение

температуры кипения. Расчет температур кипения проводили по методу проб и ошибок. Полученные значения $t_{кип}$ приведены в табл. 3, где также представлены $t_{кип}$ аstatбензола, изомеров аstatфторбензола, аstatтолуола и аstatлбензола, найденные методом сравнительного расчета по индексам удерживания. Для построения зависимости индексов удерживания галогензамещенных ароматических соединений от их $t_{кип}$ значения температур кипения соответствующих соединений были взяты из^{/18/}. Данная зависимость строилась по методу наименьших квадратов. При этом, как и в случае нахождения теплоты испарения методом сравнения, значения для фторбензола не принимались в расчет. В табл. 3 приведены также усредненные значения температуры кипения ($t_{кип}$) изученных нами ароматических соединений астата.

Величина температуры кипения аstatбензола хорошо согласуется с найденными ранее значениями /212±2/°C^{/3/} и 217°C^{/8/}. Для изомеров аstatхлорбензола приводимая нами температура кипения примерно на 20° ниже, чем в работе^{/7/}, что выходит за пределы ошибок газохроматографического определения $t_{кип}$ органических соединений. Вероятно, это связано с тем, что авторы работы^{/7/} использовали колонки со смешанной стационарной фазой /20% силиконового масла ДС 200 и 6% бентона-38/, имеющей

Таблица 3

Температура кипения ароматических соединений астата

Соединения	Температура кипения, °C				
	по уравнению (3)	по индексам удержив.		$\bar{t}_{кип}$	
		Сквалан	Апизон L		
C_6H_5At	213,4	216,5	218,0	216±2	
C_6H_4FAt	орто	213,5	214,1	212,8	213±2
	мета	206,7	206,7	204,3	206±2
	пара	209,5	208,5	208,1	209±2
$C_6H_4CH_3At$	орто	238,2	235,5	236,8	237±2
	мета	238,9	236,7	237,3	237±2
	пара	237,8	235,3	235,5	236±2
C_6H_4ClAt	орто	-	-	258	258±2
	мета	-	-	255	255±3
	пара	-	-	253	253±2

повышенную полярность. Для полярных фаз наиболее характерны ориентационные и индукционные силы взаимодействия, что приводит к увеличению энергии межмолекулярного взаимодействия исследуемых веществ с неподвижной фазой, приводя к завышенным значениям определяемых величин /10/.

Выводы

1. С использованием данных измерения абсолютных удельных удерживаемых объемов впервые определены теплоты испарения ряда ароматических соединений астата. Найденные этим методом величины ΔH_v хорошо совпадают со значениями теплот испарения, рассчитанными сравнительным методом по индексам удерживания. Для изученных соединений астата получены следующие теплоты испарения:

астатбензол	-	10240	кал/моль
астатфторбензол			
орто	-	10652	"
мета	-	10380	"
пара	-	10167	"
астаттолуол			
орто	-	11074	"
мета	-	11134	"
пара	-	11172	"

2. Температуры кипения некоторых ароматических соединений астата определены двумя методами: по теплотам испарения и методом сравнительного расчета. Найденные следующие температуры кипения:

астатбензол	-	216 ± 2	°C
астатфторбензол			
орто	-	213 ± 2	°C
мета	-	206 ± 2	°C
пара	-	209 ± 2	°C
астатхлорбензол			
орто	-	258 ± 2	°C
мета	-	255 ± 2	°C
пара	-	253 ± 2	°C
астаттолуол			
орто	-	237 ± 2	°C
мета	-	237 ± 2	°C
пара	-	236 ± 2	°C

ЛИТЕРАТУРА

1. Карапетьянц М.Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств, "Наука", М., 1965, с.76.
2. Gesheva M., Kolachkovsky A., Norseyev Yu.V. J.Chromatogr. 1971, 60, p.414.
3. Samson G., Aten A.H.W. Radiochim.Acta., 1969, 12, p.55.
4. Кузин В.И. и др. Радиохимия, 1970, 12, с.414.
5. Samson G., Aten A.H.W. Radiochim. Acta, 1970, 13, p.220.
6. Vasáros L. et al. Magy. Kém. Foly., 1974, 80, p.487.
7. Meyer G.-J., Rössler K., Stöcklin G. Radiochem. Radioanal. Letters, 1975, 21, p.247.
8. Ватаров Л., Норсеев Ю.В., Халкин В.А. ОИЯИ, 12-12188, Дубна, 1979.
9. Kaiser R. Chromatographia, 1970, 3, p. 127.
10. Киселев А.В. и др. Физико-химическое применение газовой хроматографии. Изд. "Химия", М., 1973.
11. Байсберг А. и др. Органические растворители, ИЛ, М., 1958.
12. Kistiakowski W. Z.physik. Chem., 1923, 107, p.65.
13. Hoare M.R., Purnell J.H. Trans. Faraday Soc., 1956, 52, p. 222.
14. White O., Cowp C.T. Faraday Soc., 1958, 54, p. 557.
15. Вигдеграус М.С., Измайлов Р.И. Применение газовой хроматографии для определения физико-химических свойств веществ. Изд. "Наука", М., 1970, с.141.
16. Handbook of Chemistry and Physics, 49th ed., The Chemical Rubber Co, 1968-69.

Рукопись поступила в издательский отдел
27 февраля 1980 года.