

Термодинамика селен- и теллуриорганических соединений

В.И.Тельной, М.С.Шейман

Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета им. Н.И.Лобачевского

603600 Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23/5, факс (831–2)35–6480

Обсуждены экспериментальные значения энтальпий образования ($\Delta_f H^\circ$) и теплоемкости (C_p°) органических соединений селена и теллура, в том числе их комплексов с диалкилами цинка и кадмия. Рассмотрены варианты метода энтальпии сгорания и метода реакционной калориметрии, применявшиеся для определения величин $\Delta_f H^\circ$. По значениям $\Delta_f H^\circ$ рассчитаны энтальпии разрыва химических связей, образуемых селеном и теллурием. Данные по температурной зависимости теплоемкости использованы для нахождения абсолютной энтропии изученных соединений, температуры, энтальпии и энтропии плавления, энтропии образования и других термодинамических параметров. Изложены закономерности в изменении энтальпий, энтропий и функций Гиббса разрыва соответствующих химических связей.

Библиография — 62 ссылки.

Оглавление

I. Введение	330
II. Вспомогательные величины	331
III. Энтальпии образования селенорганических соединений	331
IV. Энтальпии образования теллуриорганических соединений	333
V. Теплоемкости, энтропии и функции Гиббса образования селен- и теллуриорганических соединений	334
VI. Средние энтальпии, энтропии и функции Гиббса разрыва химических связей в органических соединениях селена и теллура	335

I. Введение

Органические соединения селена и теллура используют для получения полупроводниковых и оптоэлектронных материалов. Термодинамический анализ процессов термораспада, гидрирования и окисления указанных веществ помогает лучше узнать их свойства. Для расчетов параметров соответствующих реакций необходимы данные о термодинамических характеристиках (в первую очередь энтальпии образования, парообразования, энтропии) их реагентов. Эти же данные важны для теории химической связи и теории гетерогенного катализа.

До последнего времени в литературе имелось мало работ по термохимии соединений рассматриваемого класса.^{1,2} Так, в подробном обзоре¹ приведены энтальпии образования только двух органических соединений селена и одного соединения теллура. К настоящему времени накоплен значительный материал в этой области, что позволяет установить ряд закономерностей в изменении термодинамических характеристик многих соединений рассматриваемого класса. Необходимость обобщения литературных данных обусловлена также тем, что термодинамические параметры некоторых

соединений опубликованы в малодоступных сборниках и тезисах докладов ряда конференций.

В данном обзоре обсуждены энтальпии образования ($\Delta_f H^\circ$) и другие термодинамические характеристики органических соединений селена и теллура, опубликованные до середины 1994 г., а наиболее надежные из них приведены в таблицах. При выборе значений $\Delta_f H^\circ$ обращалось внимание на метод их определения, чистоту исходных препаратов, однозначность результатов анализа продуктов проведенных реакций и уровень выполнения калориметрического эксперимента (учет необходимых поправок, погрешность измерений и расчетов).

Анализ литературного материала показал, что реальная точность определения величин $\Delta_f H^\circ$ рассматриваемых соединений обычно не выше 3–4 кДж·моль^{–1}. Достижение более высокой точности лимитируется, с одной стороны, спецификой данного калориметрического опыта, с другой — необходимостью использования при расчетах ряда вспомогательных термохимических величин. Значения последних приводятся в фундаментальных справочниках^{3–5}, однако они часто не являются достаточно точными и согласующимися между собой. Поэтому в данном обзоре экспериментальные значения $\Delta_f H^\circ$ округлены.

Энтальпии парообразования, необходимые для вычисления $\Delta_f H^\circ$ рассматриваемых веществ в газообразном мономерном состоянии, в большинстве случаев приведены в тех же работах, в которых даны экспериментальные значения их энтальпий образования в конденсированном состоянии. В остальных случаях они взяты из работ^{6–9}.

Экспериментальные значения энтальпий образования, теплоемкости и других термодинамических функций использованы для расчетов средних энтальпий, энтропий и функций Гиббса разрыва химических связей, образуемых селеном и

В.И.Тельной. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории термохимии НИИ химии ННГУ. Область научных интересов: калориметрия и термохимия металлоорганических соединений.

М.С.Шейман. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории. Область научных интересов: низкотемпературная калориметрия элементоорганических соединений.

Дата поступления 18 января 1995 г.

теллуром в соответствующих соединениях. Погрешности термодинамических величин соответствуют доверительному интервалу с вероятностью 95 %.

II. Вспомогательные величины

Для обеспечения взаимного согласования термохимических параметров, рассмотренных в обзоре, последние рассчитаны на основе одних и тех же ключевых величин, которые приведены в табл. 1.

Важнейшее значение при расчетах имеет выбор величин $\Delta_f H^\circ$ для кристаллических SeO_2 и TeO_2 .

Значение $\Delta_f H^\circ$ для SeO_2 (к) взято из работы Мортимера и Барнеса,¹⁰ определивших энтальпию сгорания гексагонального селена методом вращающейся бомбы (прецизионное измерение). Полученное ими значение совпадает с результатами работ^{13,14}, в которых проводилось сжигание селена в стационарной калориметрической бомбе.

В то же время значения $\Delta_f H^\circ$ для TeO_2 (к), приводимые в разных работах, различались между собой на ~ 80 кДж·моль⁻¹ (табл. 2). Ввиду этого нами¹¹ проведено определение энтальпии образования TeO_2 путем сжигания в калориметрической бомбе высокочистого кристаллического (гексагонального) теллура. Полученное значение $\Delta_f H^\circ$ для TeO_2 (к) (табл. 1) заметно выше, чем приведенные в исследованиях^{15,19,20}, и резко отличается от результатов работ^{16–18}.

Авторы работ^{15,16} применяли метод сжигания теллура в кислороде в стационарной калориметрической бомбе. Однако использование сравнительно больших навесок теллура в указанных работах приводило к его неполному окислению и образованию продуктов сгорания сложного состава. Трудности нахождения связанных с этим энергетических поправок, по-видимому, являются главными причинами расхождения результатов работ^{15,16} между собой и их отличия от полученного нами результата.¹¹

Завышенное значение $\Delta_f H^\circ$ для TeO_2 (к), полученное с помощью масс-спектрологии (см. табл. 2), могло быть обусловлено трудно учитываемой избыточной энергией продуктов, образующихся из исходного вещества под действием электронного удара.²¹

Авторы статьи²⁰ определили энтальпию образования TeO_2 двумя независимыми способами — в результате изучения энтальпии растворения твердых Te , TeO_2 , UO_3 и U_3O_8 в водном растворе $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{MnSO}_4$ и энтальпий растворения Te , TeO_2 , Na_2SO_3 и Na_2SO_4 в водном растворе $\text{NaClO} + \text{NaOH}$. Путем комбинирования измеренных эффектов получены энтальпии образования диоксида теллура, равные соответственно -318.74 ± 7.35 и -320.71 ± 3.22 кДж·моль⁻¹ (в табл. 2 приведено усред-

Таблица 2. Значения энтальпии образования кристаллического диоксида теллура (298.15 К)

$-\Delta_f H^\circ$, кДж·моль ⁻¹	Метод определения	Ссылки
321.7 ± 5.0	Калориметрия сжигания	15
379.1 ± 1.3	То же	16
351.9 ± 12.0	Масс-спектрометрия	17
301.2 ± 2.1	Измерение ЭДС реакции с участием TeO_2 (к)	18
321.1 ± 1.3	То же	19
320.4 ± 3.0	Реакционная калориметрия	20
328.9 ± 1.7	Калориметрия сжигания	11

ненное значение). Очевидно, что надежность найденных результатов²⁰ зависит от надежности соответствующих вспомогательных данных. Так, использование значения $\Delta_f H^\circ(\text{Na}_2\text{SO}_3) = -1096.78 \pm 0.81$ кДж·моль⁻¹ вместо взятого авторами значения -1101.83 ± 0.72 кДж·моль⁻¹ (см.²⁰) приводит к величине $\Delta_f H^\circ$ для Te_2O (к), равной -330.8 ± 3.3 кДж·моль⁻¹ (см.^{22,23}), которая более чем на 10 кДж·моль⁻¹ отличается от значения, приведенного в табл. 2, но в пределах ошибок определения совпадает со значением, полученным нами.

III. Энтальпии образования селенорганических соединений

Сгорание Se-соединений в калориметрической бомбе приводит к образованию твердого диоксида SeO_2 , который легко растворяется в воде, присутствующей в бомбе. Энергетические поправки, обусловленные растворением последнего, учитываются при обработке экспериментальных данных.

Ввиду быстрого растворения SeO_2 в воде сжигание селеновых соединений можно успешно проводить в калориметрах как с вращающимися, так и со стационарными бомбами. Этот вывод подтверждается, в частности, совпадением значений энтальпий сгорания ($\Delta_c H^\circ$) кристаллического селена, найденных методом сжигания во вращающейся бомбе¹⁰ и в стационарных бомбах.^{13,14}

Ввиду сравнительно небольшой энтальпии растворения диоксида селена в избытке воды (3.85 ± 0.08 кДж·моль⁻¹) возможным различием концентрации водных растворов SeO_2 в разных частях стационарной калориметрической бомбы пренебрегают.

Таблица 1. Энтальпии образования, использованные в расчетах термодинамических параметров образования органических соединений селена и теллура

Вещество ^a	$\Delta_f H^\circ$, кДж·моль ⁻¹	Ссылки	Вещество	$\Delta_f H^\circ$, кДж·моль ⁻¹	Ссылки
O (г)	249.2 ± 0.1	4, 5	$\text{CH}_2=\text{CH}$ (г)	261.5 ± 8.4	4, 5
S (г)	272.8 ± 1.3	4	C_2H_5 (г)	107.5 ± 4.2	4
Se (г)	227.7 ± 4.2	4	C_3H_7 (г)	87.9 ± 8.4	12
Te (г)	191.7 ± 1.0	4	<i>i</i> - C_3H_7 (г)	73.6 ± 4.2	12
CO_2 (г)	-393.51 ± 0.13	4, 5	C_4H_9 (г)	71.1 ± 8.4	12
H_2O (ж)	-285.81 ± 0.04	4	C_5H_{11} (г)	38 (оценка)	12
SeO_2 (к)	-225.5 ± 2.1	10	<i>i</i> - C_5H_{11} (г)	32 (оценка)	12
TeO_2 (к)	-328.9 ± 1.7	11	C_6H_5 (г)	325 ± 8	12
CH_3 (г)	146.3 ± 0.5	5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ (г)	188 ± 4	12

^a Здесь и далее физические состояния веществ, к которым относятся значения термодинамических параметров, обозначены следующим образом: к — кристалл, ж — жидкость, г — газ.

Таблица 3. Стандартные энтальпии образования (в кДж·моль⁻¹) селенорганических соединений при 298.15 К

Соединение	$\Delta_f H^\circ$ (ж или к)	$\Delta_f H^\circ$ (г)	Метод опреде- ления ^a	Ссылки
(CH ₃) ₂ Se (ж)	-12 ± 8	18 ± 8	SB	26–28
(CH ₂ =CH) ₂ Se (ж)	166 ± 8	208 ± 8	SB	26–28
(C ₂ H ₅) ₂ Se (ж)	-60 ± 3	-21 ± 4	SB	28
(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂ Se (ж)	-151 ± 3	-108 ± 4	RB	33
(C ₅ H ₁₁) ₂ Se (ж)	-225 ± 4	-173 ± 5	RB	33
(C ₆ H ₅) ₂ Se (ж)	226 ± 6	290 ± 6	RB	10
(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂ Se (к)	2 ± 20	—	SB	24
C ₈ H ₇ N ₂ Se (к)	358 ± 8	452 ± 8	SB	25
(CH ₃) ₂ Se ₂ (ж)	9 ± 8	54 ± 8	SB	28
(C ₂ H ₅) ₂ Se ₂ (ж)	-63 ± 12	-16 ± 12	SB	29
(C ₄ H ₉) ₂ Se ₂ (ж)	-144 ± 21	-88 ± 21	SB	29
(C ₆ H ₅) ₂ Se ₂ (к)	121 ± 8	237 ± 11	RB	32
(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂ Se ₂ (к)	171 ± 3	301 ± 3	SB	25
C ₆ H ₅ SeBr (к)	34 ± 5	112 ± 6	R	34
C ₆ H ₅ SeBr ₃ (к)	8 ± 5	79 ± 6	R	34

^a Здесь и далее приняты следующие обозначения: SB — сжигание в стационарной бомбе; RB — сжигание во вращающейся бомбе; R — метод реакций.

Метод сжигания селеновых соединений в стационарной бомбе использован в работах^{24–29}.

Исследованные в работах^{26–29} соединения, находящиеся в тонкостенных стеклянных ампулах, помещали в бомбу в кварцевый тигель рядом с таблеткой эталонной бензойной кислоты. Массу сгоревшего вещества определяли по количеству образующегося при этом диоксида углерода. Калориметрически (по депрессии температуры плавления) установлено, что суммарное содержание органических примесей в очищенных ректификацией образцах диалкильных соединений не превышало 0.05–0.10 мол. %, а содержание металлов, найденное спектральным анализом, составляло 1 · 10⁻³ мол. %.

Полученное авторами работы²⁸ значение $\Delta_f H^\circ$ для жидкого диэтилселенида (–59.8 ± 3.3 кДж·моль⁻¹, табл. 3) резко отличается от значения –90.8 ± 3.8 кДж·моль⁻¹, приведенного в статье²⁴. Последнее значение найдено на низком калориметрическом уровне, поэтому не может быть признано надежным. Действительно, хотя в работе²⁴ и указывается метод синтеза диэтилселенида, однако степень чистоты использованных образцов не охарактеризована, полнота сгорания их не контролировалась, на исследованное вещество приходилось лишь ~20% от суммарного количества выделившейся в опытах энергии.

Авторами работы³⁰ величина $\Delta_f H^\circ$ для жидкого (C₂H₅)₂Se найдена путем изучения реакции диэтилселенида с избытком брома. При этом предполагали, что в качестве селенсодержащего продукта образовывался только SeBr₄. Однако, как показано в работе³¹, взаимодействие (C₂H₅)₂Se с жидким бромом может приводить и к образованию (C₂H₅)₂SeBr₂, примесь которого в продуктах реакции могла существенно исказить полученные в статье³⁰ результаты. В качестве рекомендуемого для (C₂H₅)₂Se в табл. 3 приведено значение $\Delta_f H^\circ$, найденное в работе²⁸. Сжигание селенорганических соединений во вращающейся бомбе, впервые выполнено Мортимером с сотр.^{10, 32}, определившими эн-

тальпии сгорания дифенилселенида и дифенилдиселенида. Дифенилселенид, находящийся в полиэфирных ампулах, поджигали в тонкостенном кварцевом тигле. Путем определения массы диоксида углерода в образовавшихся продуктах найдено, что полнота сгорания исследуемого соединения была не ниже 99.94%. Предварительно в бомбу помещали 50 см³ дистиллированной воды для растворения образующегося диоксида селена. С целью учета ряда побочных эффектов, например растворения диоксида углерода в водном растворе SeO₂, авторы работ^{10, 32} проводили так называемые «эксперименты сравнения». В этих опытах они сжигали бензойную кислоту, причем масса последней, а также концентрация введенного в бомбу водного раствора SeO₂ были подобраны такими, чтобы конечные состояния реагирующих систем в экспериментах сравнения и в опытах по сжиганию селеновых соединений были по возможности близкими.

Методика вращающейся бомбы применена также в работе³³, в которой изучен ряд органических соединений серы, селена и теллура (табл. 3, 4).

Авторы статьи³⁴ калориметрическим методом определили энтальпии взаимодействия (C₆H₅)₂Se₂ с одним и тремя молями брома, растворенными соответственно в четыреххлористом углероде и трихлорбензоле. В первом случае количественно образовывался C₆H₅SeBr, во втором — C₆H₅SeBr₃. По полученным результатам и предварительно найденной³² величине $\Delta_f H^\circ$ для кристаллического (C₆H₅)₂Se₂ были рассчитаны энтальпии образования кристаллических и газообразных C₆H₅SeBr и C₆H₅SeBr₃. Рекомендуемые значения энтальпий образования изученных селенорганических соединений приведены в табл. 3.

Имеется ряд работ (см., например,^{35–40}), в которых определены энтальпии реакций ($\Delta_r H^\circ$) селенидов SeR₂ (R = CH₃, C₂H₅) с соединениями MR₂ (M = Zn, Cd). Указанное взаимодействие в жидкой фазе приводило к образованию соответствующих эквимолекулярных комплексов донорно-акцепторного типа. При этом в одних случаях величины $\Delta_r H^\circ$ найдены непосредственно — путем изучения смешения указанных соединений в соотношении 1:1,^{35, 36} в других случаях — в результате исследования равновесия жидкость — пар соответствующих эквимолекулярных смесей.^{37–40}

Энтальпии парообразования комплексов R₂Se·MR₂ и исходных веществ определены в работах^{38–40} при 298.15 К в изотермическом дифференциальном микрокалориметре. Предварительно установлено, что в газовой фазе изученные комплексы полностью диссоциированы. Это позволило рассчитывать значения $\Delta_r H^\circ$ как разность между энтальпиями парообразования эквимолекулярного раствора и соответствующих индивидуальных веществ.

Ниже приведены экспериментально полученные в работах^{38–40} энтальпии парообразования ($\Delta_v H^\circ$) комплексов, рассчитанные по ним энтальпии взаимодействия исходных компонентов в жидкой фазе и энтальпии образования жидких комплексов (в кДж·моль⁻¹).

Комплексы	$\Delta_v H^\circ$	– $\Delta_r H^\circ$	$\Delta_f H^\circ$
Zn(CH ₃) ₂ ·Se(CH ₃) ₂	66.3 ± 1.9	6.2 ± 2.0	6 ± 8
Zn(C ₂ H ₅) ₂ ·Se(C ₂ H ₅) ₂	79.9 ± 0.8	4.2 ± 1.1	–48 ± 4
Cd(CH ₃) ₂ ·Se(CH ₃) ₂	74.6 ± 1.4	6.0 ± 1.4	49 ± 9

При расчете величин $\Delta_r H^\circ$ учтены энтальпии образования селенидов (см. табл. 3) и литературные данные¹ по энтальпиям образования жидких Zn(CH₃)₂ (23.8 ± 2.1), Zn(C₂H₅)₂ (16.3 ± 2.1) и Cd(CH₃)₂ (66.9 ± 4.2) кДж·моль⁻¹. Величины $\Delta_r H^\circ$, близкие к указанным, получены также в работах^{35, 36} в результате калориметрического изучения процессов смешивания исходных компонентов.

Таблица 4. Стандартные энтальпии образования (в кДж·моль⁻¹) теллурорганических соединений (298.15 К)

Соединение	$-\Delta_f H^\circ$ (ж или к)	$-\Delta_f H^\circ$ (г)	Метод опреде- ления	Ссылки
(CH ₃) ₂ Te (ж)	-9 ± 5	-44 ± 5	SB	27, 28, 42
(CH ₂ =CH) ₂ Te (ж)	-216 ± 8	-261 ± 9	SB	27, 28, 42
(C ₂ H ₅) ₂ Te (ж)	46 ± 5	4 ± 5	SB	28
(C ₃ H ₇) ₂ Te (ж)	89 ± 3	44 ± 3	SB	28
(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂ Te (ж)	87 ± 3	46 ± 3	SB	28
(C ₄ H ₉) ₂ Te (ж)	107 ± 4	56 ± 4	SB	33
(C ₅ H ₁₁) ₂ Te (ж)	196 ± 6	137 ± 6	SB	43
(<i>i</i> -C ₅ H ₁₁) ₂ Te (ж)	200 ± 7	148 ± 7	SB	43
(C ₆ H ₅) ₂ Te (ж)	-240 ± 5	-307 ± 10	SB	44, 45
(C ₃ H ₇) ₂ Te ₂ (ж)	24 ± 4	-29 ± 4	RB	33
(C ₄ H ₉) ₂ Te ₂ (ж)	70 ± 5	13 ± 5	RB	33
(C ₆ H ₅) ₂ Te ₂ (к)	-250 ± 5	—	SB	44
CH ₃ (C ₂ H ₅) ₂ TeBr (к)	156 ± 8	—	R	30

IV. Энтальпии образования теллурорганических соединений

Несмотря на большое число синтезированных теллурорганических соединений⁴¹ и их важное прикладное значение, систематическое изучение термохимии этих веществ начато недавно, а именно с 1988 г., когда авторы обзора опубликовали результаты определения энтальпий сгорания диметил- и дивинилтеллурида⁴² (см. табл. 4). Энтальпии сгорания указанных веществ определяли в калориметре, имеющем стационарную калориметрическую бомбу. Навеску исследуемого соединения устанавливали по количеству диоксида углерода, образующегося при его сгорании, с точностью ~0.1%.

По данным рентгенофазового анализа твердый продукт сгорания представлял собой смесь тетрагонального диоксида теллура и небольшого количества (не более 5%) его орторомбической модификации. Методом атомной абсорбции определяли количество теллура в смывных водах бомбы после сгорания исходных соединений, что позволило рассчитать энергетические поправки, обусловленные растворением теллурсодержащих продуктов в образующейся воде.

Аналогичный метод исследования использован в работах^{27, 28, 43–45} для нахождения энтальпий образования нескольких алкил- и фенилтеллуридов (см. табл. 4).

Ряд соединений теллура был изучен методом вращающейся бомбы.³³ Вещества в териленовых ампулах помещали на иридиевую сетку, под которой устанавливали платиновый тигель с таблеткой бензойной кислоты. Исследуемые соединения находились в зоне максимальной температуры горячей таблетки и поэтому окислялись практически полностью.

В качестве бомбовой жидкости авторы работы³³ использовали водный раствор HNO₃. Это, по утверждению авторов, приводило к образованию аморфного гидратированного диоксида TeO₂, энтальпия образования которого определялась в предварительных опытах. Однако в работе³³ отсутствует ряд важнейших деталей экспериментов, обосновывающих корректность использованной методики. В частности, отсутствуют уравнения сгорания исследуемых веществ, что не дает возможности судить о химизме процессов, протекающих в калориметрической бомбе. Вызывает сомнение образование в продуктах сгорания устойчивых гидратов TeO₂ ввиду очень малой растворимости указанного диоксида

в воде (1 г TeO₂ растворяется в $15 \cdot 10^4$ г H₂O).⁴⁶ Кроме того, при использовании платинового тигля в опытах возможно сплавление платины с теллурсодержащими продуктами сгорания.⁴⁶ Тем не менее некоторые из результатов, полученных в работе³³, включены нами в табл. 3 и 4 и использованы для вычисления энтальпий разрыва соответствующих связей.

Единственной работой, в которой применен метод реакционной калориметрии, является исследование³⁰, в нем определена энтальпия взаимодействия диэтилтеллурида с избытком жидкого брома. В указанной работе принято, что продуктами этого взаимодействия были твердый TeBr₄ и бромистый этил, растворенный в броме. Однако, как показано в работе³¹, среди продуктов данной реакции может быть и диэтилдибромидтеллурид, что требует учета соответствующих энергетических поправок.

Авторами статей^{39, 40} определены энтальпии парообразования комплексов диметилтеллурида с метильными соединениями цинка и кадмия. С учетом полученных результатов и предварительно найденных величин $\Delta_v H^\circ$ исходных компонентов рассчитаны энтальпии взаимодействия их в жидкой фазе, как это сделано для обсужденных выше комплексов селенидов.

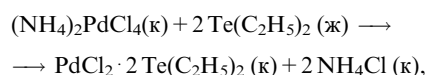
Полученные энтальпии парообразования теллурсодержащих комплексов, рассчитанные по ним энтальпии взаимодействия исходных компонентов в жидкой фазе и энтальпии образования жидких комплексов (в кДж·моль⁻¹) приведены ниже.

Комплекс	$\Delta_v H^\circ$	$-\Delta_f H^\circ$	$\Delta_f H^\circ$
Zn(CH ₃) ₂ ·Te(CH ₃) ₂	70.4 ± 1.1	4.8 ± 1.3	10 ± 6
Cd(CH ₃) ₂ ·Te(CH ₃) ₂	80.4 ± 1.2	6.4 ± 1.3	52 ± 7

При расчете величин $\Delta_f H^\circ$ использована энтальпия образования диметилтеллурида, указанная в табл. 4, и энтальпии образования диметильных соединений цинка и кадмия, рекомендуемые в обзоре¹.

Из полученных результатов следует, что значения $\Delta_f H^\circ$ для (CH₃)₂Te и приведенные выше значения той же величины для диметилселенида совпадают в пределах ошибок их определения.

В работе⁴⁷ калориметрически определена энтальпия реакции



которая составляет -175.7 ± 4.8 кДж·моль⁻¹.

С использованием энтальпий образования жидкого (C₂H₅)₂Te (см. табл. 4), кристаллических (NH₄)₂PdCl₄ (-841.0 ± 1.7) и NH₄Cl (-314.4 ± 0.1 кДж·моль⁻¹)⁴⁷, рассчитана $\Delta_f H^\circ$ для PdCl₂·2Te(C₂H₅)₂(к). Получено значение -480 ± 10 кДж·моль⁻¹, близкое к предварительно найденной величине $\Delta_f H^\circ = -456 \pm 10$ кДж·моль⁻¹ для PdCl₂·2Se(C₂H₅)₂(к), пересчитанной нами (см.⁴⁸) с использованием нового значения энтальпии образования (C₂H₅)₂Se (см. табл. 3).

С учетом оцененных в работе⁴⁷ энтальпий сублимации теллуристого (192 кДж·моль⁻¹) и селенового (160 кДж·моль⁻¹) комплексов, получены следующие значения $\Delta_f H^\circ$: -288 для PdCl₂·2Te(C₂H₅)₂(г) и -296 кДж·моль⁻¹ для PdCl₂·2Se(C₂H₅)₂(г).

В расчетах⁴⁷ ошибочно использована взятая из работы³⁰ энтальпия смешения жидкого диэтилтеллурида с жидким бромом (-188 ± 4 кДж·моль⁻¹) вместо его энтальпии образования (см. табл. 4), что привело к неправильному определению значения $\Delta_f H^\circ$ кристаллического PdCl₂·2Te(C₂H₅)₂, составившему -763.8 ± 14.6 кДж·моль⁻¹.

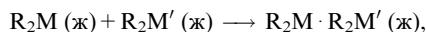
Таблица 7. Теплоемкости ($\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$) и энтропии комплексов, энтропии ($\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$) и функции Гиббса ($\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) реакций синтеза жидких комплексов при 298.15 К

Комплекс	C_p°	S°	$-\Delta_f S^\circ$	$-\Delta_f G^\circ$
$(\text{CH}_3)_2\text{Se} \cdot \text{Zn}(\text{CH}_3)_2$	287.2	401.1	11.3	2.8 ± 2.0
$(\text{CH}_3)_2\text{Se} \cdot \text{Cd}(\text{CH}_3)_2$	277.7	413.6	-0.8	6.2 ± 1.4
$(\text{CH}_3)_2\text{Te} \cdot \text{Zn}(\text{CH}_3)_2$	284.0	420.7	1.4	4.3 ± 1.3
$(\text{CH}_3)_2\text{Te} \cdot \text{Cd}(\text{CH}_3)_2$	275.2	413.1	9.5	3.5 ± 1.3
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Te} \cdot \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	399.0	556.9	10.6	—

ментальными данными. Например, расчетные энтропии $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ и $(\text{CH}_3)_2\text{Te}$ при 298.15 К составляют соответственно 300 и 309 $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ (см.⁵⁷), тогда как с помощью калориметрических измерений для указанных соединений найдены значения 302.7 и 317.7 $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ (см. табл. 6).

Видно, что для $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ имеется хорошее соответствие экспериментальных и расчетных результатов, однако для $(\text{CH}_3)_2\text{Te}$ расчетное значение энтропии отличается от калориметрического почти на 3%, что указывает на необходимость уточнения расчетной методики, предложенной в работе⁵⁷.

Изучение теплоемкости в интервале 6–10 К проведено также для нескольких комплексов, образуемых соединениями селена и теллура с алкилами цинка и кадмия.^{58–60} По найденным значениям теплоемкости для них рассчитаны абсолютные энтропии, а с учетом энтропий исходных компонентов⁶¹ (см. табл. 6) и энтальпий их взаимодействия вычислены энтропии и функции Гиббса ($\Delta_f S^\circ$ и $\Delta_f G^\circ$ соответственно) реакции^{38–40}



где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{M} = \text{Se}, \text{Te}$; $\text{M}' = \text{Zn}, \text{Cd}$.

Результаты расчетов представлены в табл. 7.

Погрешности в определении величин $\Delta_f G^\circ$ (ж), приведенных в табл. 7, определяются в основном погрешностями энтальпий взаимодействия соответствующих компонентов.^{38–40} Как видно из табл. 7, величины $\Delta_f G^\circ$ (ж) для всех изученных комплексов имеют небольшие, незначительно отличающиеся друг от друга, отрицательные значения.

Таблица 8. Средние энтальпии разрыва связей (298.15 К)

Соединение	Связь	$\bar{D}$, $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	Соединение	Связь	$\bar{D}$, $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	$\text{O}-\text{CH}_3$	360 ± 4	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Se}_2$	$\text{Se}-\text{Se}$	211 ± 22
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	$\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$	356 ± 4	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Se}_2$	$\text{Se}-\text{Se}$	280 ± 13
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$	$\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	427 ± 8	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SeBr}$	$\text{Se}-\text{Br}$	258 ± 12
$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	$\text{S}-\text{CH}_3$	297 ± 4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SeBr}_3$	$\text{Se}-\text{Br}$	172 ± 4
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$	$\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5$	285 ± 4	$(\text{CH}_3)_2\text{Te}$	$\text{Te}-\text{CH}_3$	220 ± 3
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}$	$\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$	347 ± 8	$(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Te}$	$\text{Te}-\text{C}_2\text{H}_3$	227 ± 9
$(\text{CH}_3)_2\text{Se}$	$\text{Se}-\text{CH}_3$	251 ± 4	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Te}$	$\text{Te}-\text{C}_2\text{H}_5$	206 ± 5
$(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Se}$	$\text{Se}-\text{C}_2\text{H}_3$	271 ± 8	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Te}$	$\text{Te}-\text{C}_3\text{H}_7$	206 ± 8
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$	$\text{Se}-\text{C}_2\text{H}_5$	232 ± 5	$(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{Te}$	$\text{Te}-\text{C}_3\text{H}_{7-i}$	192 ± 4
$(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{Se}$	$\text{Se}-\text{C}_3\text{H}_{7-i}$	241 ± 5	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Te}$	$\text{Te}-\text{C}_4\text{H}_9$	195 ± 8
$(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{Se}$	$\text{Se}-\text{C}_5\text{H}_{11}$	238	$(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{Te}$	$\text{Te}-\text{C}_5\text{H}_{11}$	202
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Se}$	$\text{Se}-\text{C}_6\text{H}_5$	294 ± 8	$(i\text{-C}_5\text{H}_{11})_2\text{Te}$	$\text{Te}-\text{C}_5\text{H}_{11-i}$	202
$(\text{CH}_3)_2\text{Se}_2$	$\text{Se}-\text{Se}$	192 ± 12	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Te}$	$\text{Te}-\text{C}_6\text{H}_5$	267 ± 9
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}_2$	$\text{Se}-\text{Se}$	222 ± 13	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Te}_2$	$\text{Te}-\text{Te}$	119 ± 5
			$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Te}_2$	$\text{Te}-\text{Te}$	149 ± 6

VI. Средние энтальпии, энтропии и функции Гиббса разрыва химических связей в органических соединениях селена и теллура

Представляет интерес выяснение зависимости прочности химических связей от природы атомов и радикалов, образующих соответствующие связи. Определение энтальпии разрыва отдельной связи в том или ином соединении обычно является весьма сложной экспериментальной задачей, поэтому для указанной цели часто вычисляют средние энтальпии разрыва связей ($\bar{D}$).

Приведенные в табл. 8 значения $\bar{D}$ для связей $\text{M}-\text{R}$ в соединениях MR_2 ($\text{M} = \text{Se}$ или Te , R — радикал) представляют собой энтальпию процесса $\text{MR}_2(\text{г}) \longrightarrow \text{M}(\text{г}) + 2\text{R}(\text{г})$, разделенную на число связей. Это величина рассчитана по формуле

$$\bar{D}(\text{M}-\text{R}) = (1/2)[\Delta_f H^\circ(\text{M}, \text{г}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{R}, \text{г}) - \Delta_f H^\circ(\text{MR}_2, \text{г})]$$

с использованием данных для энтальпий образования реагентов соответствующей реакции в газообразном состоянии.

Значения $\bar{D}(\text{M}-\text{M})$ в соединениях $(\text{MR})_2$ вычислены по уравнению

$$\bar{D}(\text{M}-\text{M}) = 2\Delta_f H^\circ(\text{M}, \text{г}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{R}, \text{г}) - \Delta_f H^\circ[(\text{MR})_2, \text{г}] - 2\bar{D}(\text{M}-\text{R}).$$

При этом допускается, что энтальпии разрыва связей $\text{M}-\text{R}$ в соответствующих соединениях MR_2 и $(\text{MR})_2$ одинаковы.

Для сравнения в табл. 8 указаны величины $\bar{D}$ для некоторых связей, образуемых кислородом и серой. В расчетах использованы данные, приведенные в табл. 1, 3, 4 и в работах^{3–5, 12, 62}.

В табл. 9 приведены значения средних энтропий ($\Delta \bar{S}$) разрыва связей, полученные по уравнению

$$\Delta \bar{S}(\text{M}-\text{R}) = (1/2)[S^\circ(\text{M}, \text{г}) + 2S^\circ(\text{R}, \text{г}) - S^\circ(\text{MR}_2, \text{г})],$$

где S° — стандартные энтропии реагентов реакции диссоциации соединения MR_2 (см. табл. 6) на фрагменты M и 2R (см.^{3–5}).

Таблица 9. Средние значения энтропии ($\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$) и функции Гиббса ($\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) разрыва связей при 298.15 К

Соединение ^a	Связь	$\Delta \bar{S}$	$\Delta \bar{G}$
(CH ₃) ₂ O	O—CH ₃	141	318
(C ₂ H ₅) ₂ O	O—C ₂ H ₅	161	308
(CH ₃) ₂ S	S—CH ₃	135	257
(C ₂ H ₅) ₂ S	S—C ₂ H ₅	152	240
(CH ₃) ₂ Se	Se—CH ₃	131	208
(CH ₂ =CH) ₂ Se	Se—C ₂ H ₃	143	229
(C ₂ H ₅) ₂ Se	Se—C ₂ H ₅	147	188
(CH ₃) ₂ Te	Te—CH ₃	126	182
(CH ₂ =CH) ₂ Te	Te—C ₂ H ₃	143	184
(C ₂ H ₅) ₂ Te	Te—C ₂ H ₅	147	162

^a Расчет величин $\Delta \bar{S}$ и $\Delta \bar{G}$ для всех соединений, приведенных в табл. 3, 4, невозможен из-за отсутствия в литературе соответствующих вспомогательных данных.

С учетом значений $\Delta \bar{S}(\text{M—R})$ и $\bar{D}(\text{M—R})$ вычислены средние значения функции Гиббса ($\Delta \bar{G}$) разрыва связей M—R, являющиеся критериями их термодинамической устойчивости (табл. 9). Расчеты для температуры 298.15 К выполнены по уравнению

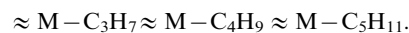
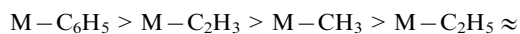
$$\Delta \bar{G}(\text{M—R}) = \bar{D}(\text{M—R}) - 298.15 \Delta \bar{S}(\text{M—R}).$$

* * *

Анализ приведенных выше и опубликованных расчетных и экспериментальных данных позволил установить следующие закономерности изменения термодинамических характеристик связей, образуемых селеном и теллуром.

1. В соединениях R₂M (M = O, S, Se, Te) с одинаковым радикалом R средние энтальпия, энтропия и функция Гиббса разрыва связи M—R уменьшаются с ростом атомного номера элемента M.

2. Для одного и того же элемента M средние энтальпии разрыва связей изменяются следующим образом:



3. Энтальпия разрыва связи Te—C₃H₇ в Te(C₃H₇-n)₂ на 14 кДж·моль⁻¹ превышает значение той же величины в Te(C₃H₇-i)₂, что характерно также для пропиловых соединений ртути, бора и олова.¹

4. Величины $\bar{D}(\text{M—M})$ в соединениях (RM)₂ (за исключением дифенилдиселенида) мало зависят от природы радикала R, они существенно меньше, чем значения $\bar{D}(\text{M—R})$ в соединениях R₂M с теми же радикалами (см. табл. 8) и $\bar{D}(\text{M—M})$ в молекулах M₂ (г),¹¹ для которых $D(\text{Se—Se}) = 305$ и $D(\text{Te—Te}) = 259$ кДж·моль⁻¹.

Несмотря на имеющиеся экспериментальные значения $\Delta_f H^\circ$ для кристаллических дибензилов селенида и диселенида (см. табл. 3), точный расчет энтальпии разрыва связи Se—Se в (C₆H₅CH₂)₂Se₂ не представляется возможным ввиду отсутствия данных по энтальпии сублимации (C₆H₅CH₂)₂Se, необходимой для вычисления $\Delta_f H^\circ$ указанного соединения в газовой фазе. Однако приближенную оценку $\bar{D}(\text{Se—Se})$ в дибензилдиселениде можно сделать, приняв, что $\bar{D}(\text{Se—CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ в дибензилселениде на ~63 кДж·моль⁻¹ меньше, чем $\bar{D}(\text{Se—C}_2\text{H}_5)$ в диэтилселениде (см. табл. 8), т. е. так, как это наблюдается для тетраэтил- и тетрабензилгермана,¹ для которых $\bar{D}(\text{Ge—C}_2\text{H}_5) = 243 \pm 4$ и $\bar{D}(\text{Ge—CH}_2\text{C}_6\text{H}_5) = 180 \pm 4$ кДж·моль⁻¹. В этом случае

расчет $\bar{D}(\text{Se—Se})$ в дибензилдиселениде, выполненный по указанному выше уравнению, приводит к значению 192 кДж·моль⁻¹, совпадающему с $D(\text{Se—Se})$ для (CH₃)₂Se₂ (см. табл. 8).

Резкое различие значений $\bar{D}(\text{Se—Se})$ для дифенильного и диалкильных соединений может быть обусловлено как неточностью соответствующих экспериментальных данных, так и спецификой химических связей, образуемых селеном в указанных соединениях.

5. С учетом приведенных значений $\Delta_f H^\circ$ для газообразных PdCl₂·2M(C₂H₅)₂ и M(C₂H₅)₂ (M = Se или Te), значения $\Delta_f H^\circ$ (PdCl₂, г) = 128.4 ± 10.5 кДж·моль⁻¹ (см.⁴) вычислены величины $\bar{D}(\text{Pd—M})$ в указанных комплексах по уравнению

$$\bar{D}(\text{Pd—M}) = (1/2)\{\Delta_f H^\circ(\text{PdCl}_2, \text{г}) + 2\Delta_f H^\circ[\text{M}(\text{C}_2\text{H}_5)_2, \text{г}] - \Delta_f H^\circ[\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{M}(\text{C}_2\text{H}_5)_2, \text{г}]\}.$$

Получены близкие между собой значения $\bar{D}(\text{Pd—Se}) = 191 \pm 10$ и $\bar{D}(\text{Pd—Te}) = 204 \pm 10$ кДж·моль⁻¹.

Интересно, что величина $\bar{D}(\text{Pd—Se})$ близка к $\bar{D}(\text{Se—Se})$ в диалкилдиселенидах, а $\bar{D}(\text{Pd—Te})$ в пределах ошибок определения совпадает с $\bar{D}(\text{Te—R})$ в диалкилтеллуридах и значительно выше, чем $\bar{D}(\text{Te—Te})$ в алкильных соединениях R₂Te₂ (см. табл. 8).

6. Основной вклад в величину $\Delta \bar{G}(\text{M—R})$ вносит энтальпийный фактор $\bar{D}$, тогда как на энтропийную составляющую (298.15· $\Delta \bar{S}$) приходится только 15–20% от значения $\bar{D}$. Из этого следует, что об относительной термодинамической устойчивости рассмотренных связей, а следовательно, и соответствующих соединений, можно судить по величинам $\bar{D}(\text{M—R})$, для которых имеется значительно больше экспериментальных данных, чем для $\Delta \bar{G}(\text{M—R})$.

Дальнейшее развитие экспериментальных термохимических исследований селенидов и теллуридов позволит детальнее познать закономерности, которым подчиняются термодинамические характеристики соединений данного класса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 93-03-04627) и частично Международного фонда Corcora (Grant № NP7000 from the International Science Foundation).

Литература

- В.И.Тельной, И.Б.Рабинович. *Успехи химии*, **49**, 1137 (1980)
- L.Batt. *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*. (Eds S. Patai, Z. Rappaport). Wiley, New York, 1986. P.157
- D.D.Wagman, W.H.Evans, V.B.Parker, J.Halow, S.M.Baidley R.H.Schumm. *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*. National Bureau Standards, Washington. Technical Note 270-1 (1965); 270-2 (1967); 270-4 (1969); 270-5 (1971)
- Термические константы веществ. Вып. 1–10 (Справочник)*. (Под ред. И.П.Глушко). Наука, Москва, 1965–1981
- Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т.1, 2 (Справочник)*. (Под ред. В.П.Глушко). Наука, Москва, 1978, 1979
- А.К.Баев, Ю.П.Губарь, Б.И.Козыркин. В кн. *Тр. по химии и хим. технологии. Вып. 4*. ГГУ, Горький, 1975. С.83
- А.К.Баев, Ю.П.Губарь, И.Л.Гайдым, Б.И.Козыркин. В кн. *Тез. докл. II Всесоюз. конф. по термодинамике органических соединений*. ГГУ, Горький, 1976. С.22
- Б.И.Козыркин, Е.С.Бурдина, Б.И.Саламатин, Л.Л.Иванов. В кн. *Тез. докл. II Всесоюз. конф. по термодинамике органических соединений*. ГГУ, Горький, 1976. С.26
- А.И.Подковыров, А.К.Баев, Б.И.Козыркин. В кн. *Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по термодинамике органических соединений*. БГУ, Минск, 1990. С.73
- D.S.Barnes, C.T.Mortimer. *J. Chem. Thermodyn.*, **5**, 371 (1973)
- В.И.Тельной, К.В.Кириянов, В.Н.Ларина, Е.Н.Каратаев. *Высококистые вещества*, (4), 80 (1992)

12. Л.В.Гурвич, Г.В.Карачевцев, В.Н.Кондратьев, Ю.А.Лебедев, В.А.Медведев, В.К.Потапов, Ю.С.Ходеев. В кн. *Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону*. (Под ред. В.Н.Кондратьева). Наука, Москва, 1974. С.351
13. G.Gattow. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **317**, 245 (1962)
14. С.Н.Гаджиев. *Журн. физ. химии*, **40**, 241 (1966)
15. A.Schneider, G.Zintl. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **308**, 290 (1961)
16. С.Н.Гаджиев, К.А.Шарифов. *Изв. АН АзССР. Сер. физ.-техн. и хим. наук*, (1), 47 (1962)
17. D.W.Muenow, J.W.Hastie, R.Hauge, R.Bautista, J.L.Margrave. *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 3210 (1969)
18. D.Chatterji, J.V.Smith. *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 889 (1973)
19. С.Маллика, О.М.Сreedharan. *J. Chem. Thermodyn.*, **18**, 727 (1986)
20. Е.Н.Р.Сордфунке, В.Оувелтиес, Г.Принс. *J. Chem. Thermodyn.*, **19**, 369 (1987)
21. Б.И.Жук, А.М.Объедков, Г.А.Домрачев. *Докл. АН СССР*, **257**, 923 (1981)
22. P.A.G.O'Hare, K.T.Jensen, G.K.Johnson. *J. Chem. Thermodyn.*, **18**, 765 (1986)
23. С.Vanderzee, L.A.Noll. *J. Chem. Thermodyn.*, **19**, 417 (1987)
24. Н.Мертен, Н.Шлютер. *Chem. Ber.*, **69**, 1364 (1936)
25. М.Р.Аршад, М.Шабранд. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1732 (1973)
26. В.И.Тельной, В.Н.Ларина, Е.Н.Каратаев, В.К.Станкевич. *Металлоорг. химия*, **1**, 1102 (1988)
27. В.И.Тельной, В.Н.Ларина, Е.Н.Каратаев, С.В.Амосова. *Журн. общ. химии*, **59**, 2012 (1989)
28. В.И.Тельной, И.Б.Рабинович, В.Н.Ларина, Е.Н.Каратаев. В кн. *Термодинамика органических соединений*. ГГУ, Горький, 1989. С.3
29. В.Н.Ларина, Е.Н.Каратаев, Н.А.Корчевин, В.И.Тельной. В кн. *Тез. докл. VI Всесоюз. совещ. «Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов»*. Ч.1. ННГУ, Нижний Новгород, 1991. С.32
30. В.Г.Цветков, Б.И.Козыркин. В кн. *Термодинамика орг. соединений. Вып.7*. ГГУ, Горький, 1978. С.73
31. G.C.Nayward, P.J.Hendra. *J. Chem. Soc., A*, 1760 (1969)
32. С.Т.Мортимер, I.Уотерхаус. *J. Chem. Thermodyn.*, **12**, 961 (1980)
33. М.Г.Воронков, В.А.Ключников, С.Н.Колабин, Г.Н.Швец, П.И.Варушин, Э.Н.Дерягина, Н.А.Корчевин, С.И.Цветницкая. *Докл. АН СССР*, **307**, 1139 (1989)
34. С.Т.Мортимер, I. Уотерхаус. *Thermochim. Acta*, **131**, 91 (1988)
35. В.Г.Цветков, Б.И.Козыркин, К.К.Фукин, Р.Ф.Галлиулина. *Журн. общ. химии*, **47**, 2155 (1977)
36. В.Г.Цветков, Б.И.Козыркин, К.К.Фукин, З.Ф.Галлиулина, В.Е.Бычков. В кн. *Тез. докл. II Всесоюз. конф. по термодинамике органических соединений*. ГГУ, Горький, 1976. С.9
37. G.E.Coates. *J. Chem. Soc.*, 2003 (1951)
38. С.И.Герасимчук, И.А.Фещенко, Е.Н.Каратаев, М.Ю.Гатилов, Л.В.Степанова. В кн. *Тез. докл. Всероссийского семинара по химической термодинамике и калориметрии*. ННГУ, Нижний Новгород, 1994. С.38
39. Ю.П.Павловский, Н.С.Качурина, Ю.Я.Ван-Чин-Сян, Е.Н.Дрегичь. В кн. *Тез. докл. Всесоюз. конф. «Получение, свойства, анализ и применение соединений с молекулярной кристаллической решеткой для новой техники»*. ННГУ, Нижний Новгород, 1991. С.27
40. Ю.П.Павловский, В.В.Кочубей, Е.Н.Каратаев, И.А.Фещенко, А.Д.Зорин. В кн. *Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по термодинамике органических соединений*. БГУ, Минск, 1990. С.71
41. А.И.Галь, О.В.Кузьмин, К.А.Чернышев, Р.А.Ростунова, Е.Н.Лебедев, О.С.Шевелева. В кн. *Элементоорганические соединения и их применение*. НИИТЭХИМ, Москва, 1981. С.30
42. В.И.Тельной, В.Н.Ларина, Е.Н.Каратаев, Э.Н.Дерягина. *Журн. физ. химии*, **62**, 3108 (1988)
43. В.И.Тельной, В.Н.Ларина, Е.Н.Каратаев, К.В.Кириянов. В кн. *Тез. докл. V Всесоюз. конф. по металлоорганической химии. Ин-т органич. синтеза, АН ЛатвССР, Рига, 1991. С.61*
44. И.Б.Рабинович, В.Н.Ларина, Г.П.Камелова, Н.А.Корчевин, В.И.Тельной, М.С.Шейман. В кн. *Тез. докл. Всесоюз. конф. «Получение, свойства, анализ и применение соединений с молекулярной кристаллической решеткой для новой техники»*. ННГУ, Нижний Новгород, 1991. С.26
45. V.I.Tel'noy, V.N.Larina, V.T.Demarin. In *The 6th European Symp. on Thermal Analysis and Calorimetry. (Book of Abstracts)*. Univ. of Trieste, Grado, Italy, 1994. P.300
46. А.А.Кудрявцев. *Химия и технология селена и теллура*. Металлургия, Москва, 1968. С.339
47. А.Евans, С.Т.Мортимер. *Thermochim. Acta*, **131**, 103 (1988)
48. А.Евans, С.Т.Мортимер. *J. Chem. Thermodyn.*, **7**, 363 (1975)
49. И.Б.Рабинович, А.Д.Зорин, В.И.Тельной, М.С.Шейман. В кн. *Термодинамика органических соединений*. ГГУ, Горький, 1988. С.27
50. И.Б.Рабинович, М.С.Шейман, В.П.Нистратов, Е.Н.Каратаев, И.А.Фещенко, Л.В.Степанова, М.Г.Воронков, Э.Н.Дерягина, Н.А.Корчевин. В кн. *Тез. докл. II Всесоюз. конф. по металлоорганической химии. Ч.1. Башкирский фил. АН СССР, Уфа, 1985. С.80*
51. М.С.Шейман, В.П.Нистратов, Г.П.Камелова, Е.Н.Каратаев, И.А.Фещенко, В.Б.Федосеев. В кн. *Тез. докл. XI Всесоюз. конф. по калориметрии и химической термодинамике*. ИХ СО АН СССР, Новосибирск, 1986. С.159
52. И.Б.Рабинович, В.П.Нистратов, М.С.Шейман, Г.П.Камелова, К.Г.Швецова, Е.Н.Каратаев. В кн. *Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по металлоорганической химии*. КГУ, Казань, 1988. С.353
53. И.Б.Рабинович, М.С.Шейман, Г.П.Камелова, В.П.Нистратов, Е.Н.Каратаев. *Журн. физ. химии*, **65**, 2071 (1991)
54. Г.П.Камелова, Б.И.Козыркин, К.Г.Швецова, Ю.А.Манин, И.А.Зеляев. В кн. *Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по термодинамике органических соединений*. БГУ, Минск, 1990. С.68
55. M.S.Sheiman, G.P.Kamelova, V.I.Tel'noy, V.N.Larina. In *Abstracts of the 11th IUPAC Conf. on Chemical Thermodynamics*. AWolta, Como, Italy, 1990. P.285
56. M.S.Sheiman, G.P.Kamelova, V.P.Nistratov. In *The 6th European Symp. on Thermal Analysis and Calorimetry. (Book of Abstracts)*. Univ. of Trieste, Grado, Italy, 1994. P.282
57. А.М.Мосин, Ю.Х.Шаулов, Н.И.Андреева. *Журн. физ. химии*, **48**, 2356 (1974)
58. В.В.Лебедев, Т.Г.Кулагина. *J. Chem. Thermodyn.*, **22**, 21 (1990)
59. В.В.Лебедев, Т.Г.Кулагина. *J. Chem. Thermodyn.*, **23**, 1 (1991)
60. В.В.Лебедев, Т.Г.Кулагина, М.С.Шейман, В.П.Нистратов. *J. Chem. Thermodyn.*, **24**, 673 (1992)
61. В.П.Нистратов, И.Б.Рабинович. В кн. *Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов*. Наука, Москва, 1986. С.34
62. Д.Сталл, Э.Вестрам, Г.Зинке. *Химическая термодинамика органических соединений*. Мир, Москва, 1971. С.807

THERMODYNAMICS OF ORGANOSELENIUM AND ORGANOTELLURIUM COMPOUNDS**V.I.Tel'noy, M.S.Sheiman***Chemistry Institute, N.I.Lobachevskii Nizhnegorodskii State University**23/5, Prosp. Gagarina, 603600 Nizhny Novgorod, Russian Federation, Fax +7(831-2)35-6480*

The experimental values of enthalpies of formation $\Delta_f H^\circ$ and heat capacity for organic compounds of selenium and tellurium, including their complexes with dialkylzinc and dialkylcadmium were reported and discussed. The variants of combustion enthalpy method and reaction calorimetry applied in the determination of $\Delta_f H^\circ$ values were considered. The enthalpies of disruption of chemical bonds formed by selenium and tellurium were calculated from the values of $\Delta_f H^\circ$. The data on the temperature dependence of heat capacity were used to determine the absolute entropy, temperature, enthalpy and entropy of melting, entropy of formation and other thermodynamic parameters for the studied compounds. The regularities in the change of enthalpies, entropies and Gibbs functions of disruption of the corresponding chemical bonds were stated.

Bibliography — 62 references.

Received 25th January 1995