

[通 讯]

微型氧弹热量计和 C_{60} 及 C_{70} 的燃烧焓*

安绪武 陈斌 何俊

(中国科学院化学研究所, 北京 100080)

关键词: C_{60} 、 C_{70} 、微型氧弹热量计、燃烧焓、张力能

富勒烯是新发现的一类碳的稳定单质, 其分子骨架中含有多个五员环及非平面球壳状大 π 键. 与全为六员环的平面大 π 键的石墨结构相比, 这些张力提高了分子能量. 通过富勒烯的生成焓的测定, 对了解这些分子的稳定性和反应性, 它们的生成机理, 以及研究分子的结构与能量的规律是很有意义的. 但对这类新合成的化合物, 制备大量高纯度样品常常是不现实的, 或者价格还很昂贵, 用常量的氧弹热量计测量小样品是不准确的. 为此我们研制了一套微型氧弹热量计, 用作 C_{60} 和 C_{70} 的燃烧焓和生成焓的测定. 用键能模式讨论了这些分子中的张力能. 一些作者报导他们的富勒烯样品中含有大量的氢, 可能是溶剂除去不完全. 我们用色谱法分析了样品, 证实含溶剂量很小.

1 实验

微型精密氧弹热量计采用恒温外套搅拌水型. 恒温水槽温度设定为 $(25.00 \pm 0.001)^\circ\text{C}$. 氧弹由不锈钢制成, 内容积约为 4.8 mL. 弹内零件由铂制成. 量热容器由薄壁玻璃制成, 筒内盛有蒸馏水约 70 g. 氧弹装在量热容器底部一个氧弹支座上. 围绕氧弹装有一个玻璃搅拌筒, 把量热容器分为内外两室. 搅拌器螺旋桨位于氧弹的正上方, 由同步马达带动. 量热液体向下流经氧弹, 在搅拌筒内外循环, 循环一次约需 3-5 s. 搅拌筒上沿装有一加热器. 加热电阻由康铜丝制作, 总电阻为 $50 \pm 0.5\Omega$. 电能的加入和测量系统采用 LKB 8700 精密热量计的电路系统. 加热功率 0.5 W, 加热时间设定为 600 s. 标准电阻经国家计量科学院检定. 搅拌筒外侧装热敏电阻温度计, 其电阻阻值通过一台六位半精密数字表自动测量并由打印机输出. 热敏电阻温度计与 HP2804A 石英温度计在恒温槽中进行比较标定, $R-T$ 数据用计算机拟合, 热量计绝热温升计算程序, 可将阻值换算成温度值. 点火电能由电容放电提供, 用数字表测出 (约 0.15 J), 聚丙烯作点火线. 量热容器通过量热容器盖及搅拌轴导管悬挂在外筒盖下.

苯甲酸样品为美国标准局标准参考物质 SRM 39i. C_{60} 和 C_{70} 样品皆为北京大学化学系产品. C_{60} 样品纯度大于 0.999 摩尔分数, 主要杂质为 C_{70} ; C_{70} 样品纯度大于 0.99 摩尔分数, 主要杂质为 C_{60} . 样品中的溶剂采用色谱法分析^[8]: 结果表明 C_{60} 和 C_{70} 样品中分别含 0.00013 和 0.00007 质量分数的乙醚及 0.00014 和 0.00006 质量分数的邻二甲苯.

1997-07-28 收到初稿, 1997-09-24 收到修改稿. 联系人: 安绪武. * 中国国家自然科学基金资助项目

燃烧样品压片, 重约 10 mg, 称准至 1 μg , 并修正到真空中的质量. 弹内放置 0.01 g 水, 充纯氧至 4 MPa. 量热容器安装完毕, 放入恒温槽中. 热量计加热或冷却至 23.7 $^{\circ}\text{C}$. 平衡 30 min.

用电能法定热量计能当量. 当热量计温度升至 24.0 $^{\circ}\text{C}$ 开始温度测定和打印, 始、主、末期观测温度分别为 20、15、20 min. 冷却热量计后立即进行燃烧实验, 始、主、末期温度观测分别为 20、10、20 min. 记录点火前后电压变化. 结束实验后, 测量加热器的总电阻, 检查燃烧完全, 检查弹液无酸性.

2 结果与讨论

量热体系的绝热温度升高用自编程序计算. 能当量的计算按文献 [1]. 燃烧热的计算由计算机程序处理 [8]. 表 1 列出一组电能标定能当量, 燃烧苯甲酸、 C_{60} 及 C_{70} 的实验结果.

表 1 燃烧实验测定结果
Table 1 Experimental results

	ϵ^{Si} $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	$\Delta_c U_m^0(\text{BA}, \text{c})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_c U_m^0(\text{C}_{60}, \text{c})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_c U_m^0(\text{C}_{70}, \text{c})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
	420.848	26428.3	25969.4	29937.7
	420.973	26401.9	25945.5	29979.1
	420.908	26411.9	25945.5	29951.3
	420.480	26416.1	25919.0	29974.9
	420.819	26407.7	25927.9	29937.6
mean	420.806	26413.2	25947.1	29956.1
sdm	± 0.086	± 4.4	± 8.5	± 8.9

表 1 结果表明, 我们的仪器用电能法定热量计的能当量的精密度可达 $\pm 0.02\%$. 测定标准参考物质苯甲酸的燃烧热与国际推荐值 (校正到标准态反应为 $-26413.3 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$) 在误差范围以内是一致的. 燃烧焓测定的不确定度为总标准偏差的两倍. 实验和推导的结果列于表 2. 与文献的各种测定值比较列于表 3.

表 2 C_{60} 和 C_{70} 的实验及推导结果 ($T = 298.15 \text{ K}$)
Table 2 Experimental and derived results of C_{60} and C_{70} at $T=298.15 \text{ K}$

	$\Delta_c U_m^0(\text{cr})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_c H_m^0(\text{cr})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H_m^0(\text{cr})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{sub}} H_m^0$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H_m^0(\text{g})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
C_{60}	25947 ± 20	25947 ± 20	2336 ± 20	$228.7 \pm 7.3^{\text{a}}$	2565 ± 21
C_{70}	29953 ± 22	29953 ± 22	2407 ± 22	$266.8 \pm (10)^{\text{b}}$	$2674 \pm (24)$

a) see [5]; b) estimated to be $228.7 \times 70/60$

富勒烯分子骨架因含有多个五员环和非平面球壳状大 π 键, 分子内有较大的张力能, 我们选择平面六员环芳香稠环大分子作为“无张力”的参考分子, 其生成焓可用下式计算 [9]

$$\Delta_f H_m^0(\text{C}_a\text{H}_b, \text{g strainless})/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = [-100.53n_1 - 119.17n_2 - 114.30n_3 - 112.80n_4 + 170.90a + 52.10b] \times 4.184$$

其中, n_1, n_2, n_3, n_4 分别为分子中含碳氢键和连接两个、一个及零个氢的三种不同碳碳键结构单元的数目. 计算的结果列在表 4 中. Kiyobayashi 等也测定了 corannulene($C_{20}H_{10}$) 的燃烧焓和生成焓^[10], 同样我们也计算了它的分子内的张力能.

表 3 与文献结果的比较

Table 3 Comparison of results for C_{60} and C_{70} in the literature

	$\frac{\Delta_c U_m^0(C_{60}, cr)}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_c U_m^0(C_{70}, cr)}{kJ \cdot mol^{-1}}$
Kiyobayashi <i>et al.</i> ^[3]	25881.8±13.0	29914±16
Beckhaus <i>et al.</i> ^[2]	25890.8±11.6	
Steele <i>et al.</i> ^[4]	26032.9±14.0	
Beckhaus <i>et al.</i> ^[6]	25937.0±32.0	30101±20
Diogo <i>et al.</i> ^[5]	25888.7±12.1	
Kolesov <i>et al.</i> ^[7]	25965.4±11.5	
An <i>et al.</i> ^[8]	25970.2± 9.7	
this work	25947 ±20	29953±22

Corannulene 分子有一非平面骨架, 中心为一个五员环, 四周耦合五个六员环, 正象 C_{60} 球状骨架的一部分, 因此可作为 C_{60} 的模型化合物. C_{60} 分子中有 12 个模型分子的骨架, 其分子的张力能可近似估计为 corannulene 分子张力能的 12 倍, 即 $12 \times (184 \pm 10) kJ \cdot mol^{-1} = (2208 \pm 120) kJ \cdot mol^{-1}$. 这与表 4 计算的结果, $2161.2 kJ \cdot mol^{-1}$, 是很一致的. C_{70} 分子骨架中也含有 12 个五员环, 其椭球壳曲率与 C_{60} 球壳曲率相差不大, 因此其分子的张力能也很接近, 为 $2179 kJ \cdot mol^{-1}$.

表 4 估计 C_{60} 及 C_{70} 分子中的张力能

Table 4 Estimated strain energies in the molecules of C_{60} and C_{70}

	$C_{20}H_{10}$	C_{60}	C_{70}
$\Delta_f H_m^0(g, expt)/kJ \cdot mol^{-1}$	463.7±10	2588±12	2677±24
$\Delta_f H_m^0(g, calc. strainless)/kJ \cdot mol^{-1}$	279.7	426.8	497.9
Strain energy / $kJ \cdot mol^{-1}$	184±10	2161.2	2179.1

参 考 文 献

- 1 Rossini F D, ed. Experimental Thermochemistry, Vol.I., Wiley, Interscience, New York, 1956, Chapt.3
- 2 Beckhaus H D, Ruchardt C, Kao M, Diederich F, Foote C S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, **31**:63
- 3 Kiyobayashi T, Sakiyama M. *Fullerene Sci. Technol.*, **1993**, **31**:269
- 4 Steele W V, Chirico R D, Smith N K. *et al. J. Phys. Chem.*, **1992**, **96**:4731
- 5 Diogo H P, da Piedade E M. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1993**, **89**:3541
- 6 Beckhaus H-D, Verevkin S, Ruchardt C, *et al. Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, **33**:996

- 7 Quoted from Doctoral Thesis of Kiyobayashi T. Microbomb Combustion Calorimetry of Non-Planar Aromatic Hydrocarbons, Osaka University, 1995
- 8 An Xu-wu, He Jun, Bi Zheng. *J. Chem. Thermodynamics*, 1996, 28:1115
- 9 Cox J D, Pilcher G. *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London, 1970, p.587
- 10 Kiyobayashi T, Nagano Y, Sakiyama M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117:3270

Combustion Enthalpies of C₆₀ and C₇₀ by Micro-oxygen-bomb Calorimetry

An Xuwu Chen Bin He Jun

(Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract A micro-oxygen-bomb calorimeter with a bomb of 4.8 cm³ internal volume was constructed in our laboratory. About 10 mg of sample was needed for each combustion experiment. The energy equivalent of this calorimeter was determined with electric energy. The standard deviation of mean from 5 measurements was 0.02 %. The enthalpies of combustion of pure C₆₀ and C₇₀ were determined, $\Delta_c U_m^0(\text{C}_{60}, \text{cr}) = -(25947.1 \pm 8.5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_c U_m^0(\text{C}_{70}, \text{cr}) = -(29956.1 \pm 8.9) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. The enthalpies of formation of the two compounds were derived. Using the Laidler-type bond parameters for aromatic hydrocarbons, the estimated strain energies in C₆₀ and C₇₀ molecules were close each other and close to the estimated value from the model compound, corannulene.

Keywords: C₆₀, C₇₀, Micro-oxygen-bomb calorimeter, Combustion enthalpy, Strain energy