

ERNST OTTO FISCHER und SIEGFRIED SCHREINER

Über Aromatenkomplexe von Metallen, XX¹⁾

Verbrennungswärme und Bildungswärme von Di-benzol-chrom

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität München
und dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 13. Juni 1958)

Die Verbrennungswärme des Di-benzol-chroms(0) wurde kalorimetrisch bei +20°C zu $H_c = 1723.7 \pm 1.4$ kcal/Mol ermittelt. Es ergibt sich hieraus für die Bildung des $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ aus C_6H_6 und Cr in der Gasphase eine Bildungswärme von -58.3 ± 1.4 kcal/Mol.

Im Rahmen unserer systematischen Arbeiten über die Komplexbildung aromatischer Ringe mit Metallen wurde die Verbrennungswärme des vor einiger Zeit von uns aufgefundenen Di-benzol-chroms(0)²⁾ bestimmt und seine Bildungswärme berechnet.

Es wurde bei 20°C eine Verbrennungswärme

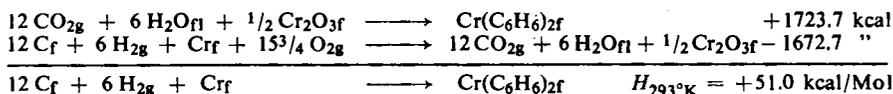
$$H_c = 1723.7 \pm 1.4 \text{ kcal/Mol}$$

für die in ihrem Verlauf nach

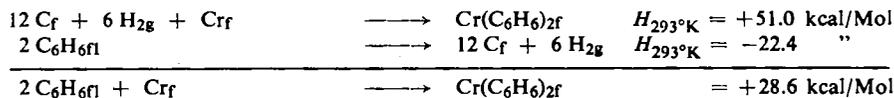


zu formulierende Umsetzung ermittelt.

Aus der experimentell erhaltenen Verbrennungswärme von $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ errechnet sich die Bildungsenergie desselben aus den Elementen gemäß:



Für die Bildungswärme von $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ aus C_6H_6 und Cr ergibt sich dann:

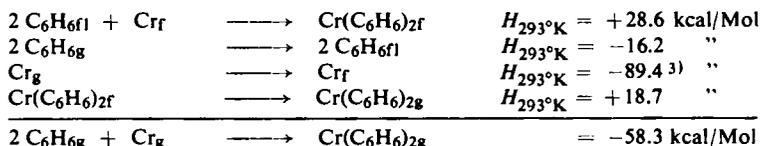


Zur Umrechnung in die Gasphase sind die Verdampfungswärmen des C_6H_6 sowie die Sublimationswärmen des Chroms und des $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ erforderlich. Die beiden ersten Größen wurden aus Tabellen entnommen, während die letzte aus der Dampfdruckkurve der Verbindung zu ermitteln war. Sie wurde näherungsweise zu 18.7 kcal/Mol gefunden.

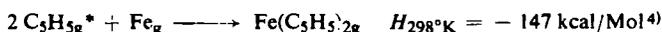
¹⁾ XIX. Mitteil.: E. O. FISCHER und S. VIGOREUX, Chem. Ber. **91**, 2205 [1958], vorstehend.

²⁾ E. O. FISCHER und W. HAFNER, Z. Naturforsch. **10b**, 665 [1955]; Z. anorg. allg. Chem. **286**, 146 [1956]; F. HEIN und H. MÜLLER, Chem. Ber. **89**, 2722 [1956]; H. ZEISS und W. HERWIG, Liebigs Ann. Chem. **606**, 209 [1957].

Damit ergibt sich für die Bildungswärme des $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ in der Gasphase insgesamt die folgende Berechnung.



Das Ergebnis zeigt, daß die Bildungsenergie für $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ aus Benzol und Metall im Vergleich zu $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ erwartungsgemäß bedeutend geringer ist. Für diese war schon früher bei der Bildung aus C_5H_5^* und Fe gemäß



ein mehr als doppelt so hoher Betrag gefunden worden. Die bereits bei $\sim 300^\circ$ eintretende thermische Zersetzung des $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ gegenüber dem bis 470° als stabil berichteten $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ steht damit in Übereinstimmung.

Wir danken der Fa. HENKEL & CIE. GMBH., Düsseldorf, für ein Stipendium für den einen von uns (S. S.) sowie der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG. für ihre wertvolle Sachbeihilfe.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Für die Ermittlung der Verbrennungswärme wurde ein IKA-Kalorimeter der Fa. Janke & Kunkel (Staufen/Breisgau) verwendet, welches an einem Beckmann-Thermometer eine auf $\pm 0.0005^\circ$ genaue Temperaturablesung zuließ. Um den Wärmeaustausch der Kalorimeterbombe mit ihrer Umgebung möglichst gering zu halten, wurde nach RUMFORD die Manteltemperatur des Gefäßes zwischen der Ausgangs- und Endtemperatur der Messung eingestellt. Die korrigierte Temperaturerhöhung ließ sich dann in einfacher Weise berechnen.

Für die Bestimmung selbst wurde das Kalorimetergefäß zunächst mit Benzoesäure von bekannter Verbrennungswärme geeicht. Es ist sonst üblich, vor der Verbrennung zur Absorption der Verbrennungsgase etwas Wasser in der Kalorimeterbombe vorzulegen. Dies wurde von uns vermieden, um die WASHBURN-Korrektur unter unserer Meßgenauigkeit zu halten.

Wasserwert des Kalorimeters durch Verbrennen von Benzoesäure

Einw. g	$\Delta\text{Temp.}_{\text{korrr.}}$ $^\circ\text{C}$	Fe + HNO_3 cal	Wasserwert cal/Grad
0.5268	1.382 ₀	12.3	2502.6
0.7065	1.102 ₃	10.1	2499.4
0.5205	1.795 ₀	13.1	2503.0
0.4654	1.181 ₄	12.4	2498.9
0.4710	1.200 ₅	11.2	2502.5
0.4524	1.149 ₁	11.4	2501.2
0.3578	0.910 ₁	8.8	2495.0
			2499.8 \pm 1.1

³⁾ K. K. KELLEY, Contribution to the data on theoretical metallurgy; U. S. Department of the interior Bureau of Mines, Bulletin 383 [1935].

⁴⁾ G. WILKINSON, P. L. PAUSON und F. A. COTTON, J. Amer. chem. Soc. 76, 1970 [1954].

Das wegen seiner Oxydationsempfindlichkeit in einer Gelatinekapsel unter Argon abgeschlossen zur Verbrennung gelangende, zuvor zur peinlichsten Reinigung noch zweimal sublimierte $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ wurde unter denselben Bedingungen verbrannt, wie sie bei der Eichung gegeben waren. Der bekannte Energiegehalt der Gelatine wurde nach der Verbrennung gemeinsam mit der bei der Bildung von Fe_2O_3 (aus dem Zünddraht) und HNO_3 (aus dem Luftstickstoff) entwickelten Energie in Rechnung gesetzt.

Bestimmung der Verbrennungswärme von $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$

Einw. g	Δ Temp. korr. °C	Fe + HNO_3 Gelatine cal	Verbrennungswärme cal/g
0.1216	0.609 ₆	517.1	8279.6
0.2495	1.053 ₇	568.5	8276.6
0.2740	1.157 ₄	620.6	8294.5
0.4118	1.597 ₁	581.5	8282.9
0.5079	1.918 ₀	586.9	8255.2
			8277.8 ± 6.4

*Dampfdruckmessungen an $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ *)*

Zur Abschätzung der Sublimationswärme des $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ wurde eine Dampfdruckmessung nach der KNUDSENSCHEN Effusionsmethode ausgeführt⁵⁾. Die Berechnung des Dampfdruckes erfolgt nach der Gleichung:

$$p = g \sqrt{T} \cdot 7149.5 \text{ (Torr)}$$

(p = Druck in Torr, g = Gewichtsabnahme in g/sec, T = Temp. in °K)

$T_{\text{korr.}}$	$g \cdot 10^{-7}$	$1/T$	$\log p$
371.15	2.3958	0.0026942	0.51832 - 2
363.49	1.3583	0.0027512	0.29838 - 2
359.08	1.0417	0.0027848	0.14961 - 2

Die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme des $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ wurde angesichts des sehr kleinen Temperaturbereiches vernachlässigt. Die Verdampfungswärme (H_v) selbst berechnet sich dann aus folgender Gleichung zu 18.71 kcal/Mol:

$$\log \frac{p_2}{p_1} = - \frac{H_v}{4.574} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

⁵⁾ A. ROEDER und W. MORAWIETZ, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 442 [1956].

*) Die Messungen erfolgten im Hauptlaboratorium der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG.