

УДК 547.57+546.882

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КАРБОНИЛОВ РЕНИЯ И РЕНИЙ-МАРГАНЦА

А. К. Баев, В. В. Демьянчук, Г. Мирзоев,  
Г. И. Новиков, Н. Е. Колобова

Статическим методом с мембранным нуль-манометром исследованы процессы сублимации и испарения карбониллов  $Re_2(CO)_{10}$  и  $MnRe(CO)_{10}$ . Получены термодинамические характеристики процессов фазовых превращений карбониллов рения и рений-марганца.

Настоящая работа выполнена с целью получить отсутствующие в литературе данные по термодинамическим характеристикам фазовых превращений декакарбониллов рения и марганца-рения. Для  $Re_2(CO)_{10}$  данные по давлению насыщенного пара ограничены сведениями по теплоте сублимации, полученными динамическим методом для небольшого температурного интервала (1).

Экспериментальная часть

Исходные карбонилы  $Re_2(CO)_{10}$  и  $MnRe(CO)_{10}$  любезно предоставлены сотрудниками лаборатории карбониллов металлов ИНЭОС АН СССР, полученные по методике [2]. Давление пара измеряли статическим методом с мембранным нуль-манометром [3, 4]. Регистрирующим прибором служил ртутный манометр М4Р-3 с точностью отсчета  $\pm 0,1$  мм рт. ст. Постоянство температуры в термостате поддерживали в пределах  $\pm 1$  град. Для устранения температурного градиента нуль-манометр помещали в массивный латунный стакан, находящийся в термостате.

Давление пара измерено на подъеме и спуске температур. Очистку карбониллов  $Re_2(CO)_{10}$  и  $MnRe(CO)_{10}$  проводили дистилляцией в вакууме в интервале 70—90° С. Анализ на содержание углерода: вычислено 23,03%, найдено 23,38—23,27%.

Таблица 1

Сублимация		Испарение	
$\Delta H_T^*$ , ккал/моль	$\Delta S_T^*$ , э. е.	$\Delta H_T^*$ , ккал/моль	$\Delta S_T^*$ , э. е.
$Re_2(CO)_{10}$			
	18,4±0,1	34,5±0,5	16,8±0,41
	18,6±0,1	35,5±0,6	16,0±0,41
Среднее	18,5±0,1	35,0±0,5	16,4±0,41
			30,9±0,6
			29,6±0,6
			30,2±0,6
$MnRe(CO)_{10}$			
	16,9±0,4	33,1±1,3	13,2±0,3
	15,3±2,1	28,3±3,8	12,9±0,6
	16,1±0,3	31,2±0,6	14,0±0,5
	16,9±0,5	32,8±1,0	14,1±0,6
	17,5±1,2	34,8±3,0	13,9±0,4
	17,0±0,6	33,5±1,7	13,0±0,5
	—	—	12,8±0,7
	—	—	13,7±0,2
			24,6±0,9
			24,0±1,5
			26,5±1,0
			26,4±1,0
			26,1±0,6
			24,5±1,0
			24,0±0,1
			26,1±0,6

При температуре выше 130° С параллельно идет реакция разложения с образованием металла и окиси углерода [5], поэтому мы провели качественные опыты по изучению влияния окиси углерода и металлической поверхности на процесс разложения и установили, что исходное давление CO 200 мм рт. ст. пассивирует разложение до определенной температуры.

Результаты представлены в виде зависимости  $p = f(T)$  на рис. 1. Кривая 1 отвечает изменению давления пара над  $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$  в отсутствие окиси углерода, кривая 2 — повторному опыту с  $p_{\text{CO}} = 140$  мм рт. ст. при  $-78,5^\circ \text{C}$ . Последующие опыты воспроизводили кривую 2, что указывает на пассивирующее влияние окиси углерода на процесс разложения. Кривая 3 получена при наличии металлической поверхности. Учтявая эти особенности, мы проводили эксперимент в присутствии окиси углерода без металлической поверхности.

Давление пара измеряли над тремя различными навесками для  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  и над шестью для  $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$ . Результаты исследования для всех серий опытов находятся в хорошем соответствии между собой. Используя зависимость  $\lg p = f(1/T)$ , мы рассчитали термодинамические характеристики процессов фазовых превращений исследуемых веществ, представленные в табл. 1. Погрешность устанавливали по отклонению экспериментальных значений от линии, усредненной методом наименьших квадратов. Представленные в табл. 1 значения термодинамических характеристик  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ , полученные из различных серий опытов, находятся в хорошем соответствии между собой.

Теплота сублимации 18,5 ккал/моль согласуется со значением 19,0 ккал/моль, полученным в [1]. Теплота и энтропия плавления карбонила рения имеют значения:  $\Delta H^\circ_T = 2,1 \pm 0,5$  ккал/моль,  $\Delta S^\circ_T = 4,8 \pm 1,1$  э. е. Температуры плавления и кипения соответственно равны 181 и 262,8° С. Экспериментально установленная температура плавления существенно отличается от приведенной в [1] (166° С) и лучше согласуется с данными [2] (177° С).

Зависимость давления пара карбонила рения описывается уравнениями

$$\lg p [\text{мм рт. ст.}] = -\frac{4054,6}{T} + 10,5310(90 - 181^\circ \text{C}), \quad (1)$$

$$\lg p [\text{мм рт. ст.}] = -\frac{3586,8}{T} + 8,4818(181 - 210^\circ \text{C}). \quad (2)$$

Представленные в табл. 1 данные по теплоте и энтропии сублимации и испарения  $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$  также указывают на хорошую сходимость для разных серий опытов. Температура плавления равна 167° С; температура кипения 256,3° С. Температурная зависимость давления насыщенного пара  $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$  выражается логарифмическими уравнениями

$$\lg p [\text{мм рт. ст.}] = -\frac{3584,7}{T} + 9,8316(90 - 167^\circ \text{C}), \quad (3)$$

$$\lg p [\text{мм рт. ст.}] = -\frac{2950,8}{T} + 8,4545(167 - 190^\circ \text{C}). \quad (4)$$

В табл. 2 сведены значения термодинамических характеристик двуядерных карбониллов подгруппы марганца. Обращает внимание более низкое

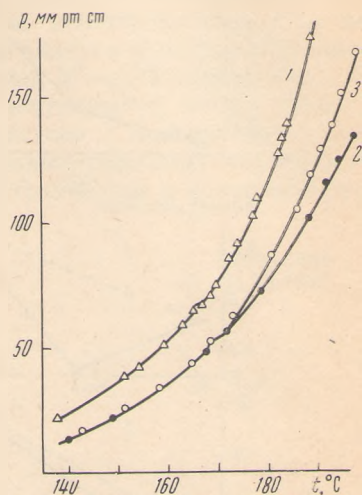


Рис. 1. Зависимость давления от температуры для  $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$

значение теплоты испарения  $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$  по сравнению с карбонилем марганца и рения, что не может быть объяснено погрешностью эксперимента. Более наглядно это можно проследить на рис. 2, на котором представлены теплоты сублимации, испарения и температура кипения в зависимости от порядкового номера атома карбониллов подгруппы марганца. «Порядковый номер»  $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$  рассматривается как среднее арифметическое число атомов

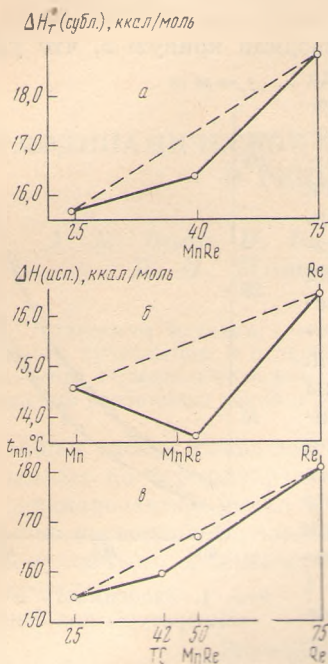


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость теплоты сублимаций, испарения и температуры плавления от порядкового номера атома металла: а — теплоты сублимации, б — теплоты испарения, в — температуры плавления

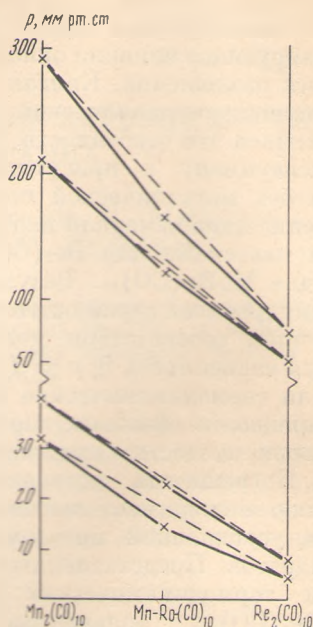


Рис. 3

Рис. 3. Изотермы давления пара системы  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10} - \text{Re}_2(\text{CO})_{10}$

марганца и рения. Совпадение этого числа с мольными процентами позволяет рассматривать на рис. 2 и 3 изменение  $\Delta H_T^{\circ}$  (субл.),  $\Delta H_T^{\circ}$  (исп.) и  $t_{\text{кип.}}$  в зависимости от состава системы  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10} - \text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ . Из рисунков следует, что атомы марганца и рения проявляют неодинаковое доленое участие в теплоте образования карбонила  $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$ . Это подтверждается также значениями потенциала появления различных карбонильных ионов,

Таблица 2

Процесс	Интервал °C	$\Delta H_T^{\circ}$ , ккал/моль	$\Delta S_T^{\circ}$ , э. е.	$t_{\text{пл.}}$ , °C
$[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}] = (\text{Mn}_2(\text{CO})_{10})$	78—155	$15,7 \pm 0,5$	$31,2 \pm 0,9$	150
$\{\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}\} = (\text{Mn}_2(\text{CO})_{10})$	155—190	$14,5 \pm 0,3$	$28,7 \pm 0,7$	—
$[\text{MnRe}(\text{CO})_{10}] = (\text{MnRe}(\text{CO})_{10})$	90—167	$16,4 \pm 0,8$	$31,8 \pm 1,6$	—
$\{\text{MnRe}(\text{CO})_{10}\} = (\text{MnRe}(\text{CO})_{10})$	167—190	$13,5 \pm 0,48$	$25,5 \pm 0,8$	167
$[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}] = (\text{Re}_2(\text{CO})_{10})$	90—181	$18,5 \pm 0,11$	$35,0 \pm 0,5$	181
$\{\text{Re}_2(\text{CO})_{10}\} = (\text{Re}_2(\text{CO})_{10})$	181—210	$16,4 \pm 0,41$	$30,2 \pm 0,6$	—

образующихся при электронном ударе из соединений  $\text{M}_2(\text{CO})_{10}$  [6]. Из сопоставления изменения  $\Delta H_T^{\circ}$  (субл.),  $\Delta H_T^{\circ}$  (исп.),  $t_{\text{кип.}}$  в зависимости от состава (рис. 2) следует, что повышенная летучесть в системе  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10} - \text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  проявляется на соединении  $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$ . Поэтому

отрицательное склонение от закона Рауля на изотермах давления системы  $Mn_2(CO)_{10} - Re_2(CO)_{10}$  (рис. 3) также следует связать с этим эффектом. Более низкое значение теплоты испарения  $MnRe(CO)_{10}$  по сравнению с карбонилами марганца и рения следует связать с более существенным преобразованием кристаллической структуры  $MnRe(CO)_{10}$  в процессе плавления [7], чем у двуядерных карбониллов марганца и рения. Этому соответствует повышенное значение теплоты плавления  $MnRe(CO)_{10}$ , и, следовательно, взаимодействие в расплаве менее прочно, чем у  $Mn_2(CO)_{10}$  и  $Re_2(CO)_{10}$ . Увеличение теплоты сублимации в ряду  $Mn_2(CO)_{10} - MnRe(CO)_{10} - Re_2(CO)_{10}$  и более высокое значение теплоты испарения  $Re_2(CO)_{10}$  мы объясняем возрастанием в этом ряду атомного радиуса и координационной ненасыщенности [8]. Возрастание порядка связи  $M - CO$  в ряду  $Mn - Re$  взаимосвязано с понижением экранизации центрального атома группой  $CO$ , вследствие чего увеличивается взаимодействие с молекулами в кристалле, другими словами, происходит ослабление влияния стерического фактора. Это находится в согласии с ИК-спектральными и рентгеноструктурными данными.

Белорусский технологический  
институт им. С. М. Кирова  
Минск

Институт элементоорганических  
соединений  
Академии наук СССР  
Москва

Поступила  
24.XI.1969

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Гинзбург, Ж. прикл. химии, **34**, 2569, 1961.
2. А. Н. Несмеянов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, И. С. Коловников, Изв. АН СССР. И.Н.Х. 1963. 193.
3. С. А. Щукарев, Г. И. Новиков, А. В. Суворов, А. К. Баев, Ж. неорган. химии, **3**, 2630, 1958.
4. С. А. Щукарев, Г. И. Новиков, А. В. Суворов, Ж. неорган. химии, **2**, 2433, 1956.
5. Н. А. Белозерский, Карбонилы металлов, М. 1958.
6. H. J. Sves, J. A. Lupk, J. Amer. Chem. Soc., **89**, 2836, 1967.
7. А. К. Баев, Общая и прикладная химия, т. I, Минск, 1969, стр. 52.
8. А. К. Баев, В. В. Демьянчук, Матер. научно-техн. конф. по итогам научных работ, БТИ им. С. М. Кирова, Минск, 1969, стр. 209.