

А.А. Баркатин, И.Л. Гайдим,
А.К. Баев (канд.хим.наук)

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФЕРРОЦЕНА

По термодинамическому изучению ферроцена в литературе представлено довольно большое число работ [1 - 13], охватывающих различные аспекты этого вопроса. Однако использованные методы исследования не всегда были достаточно корректны и часто с их помощью в каждом конкретном случае устанавливались лишь отдельные термодинамические величины [2, 3, 5 - 11]. Давление пара ферроцена определялось как косвенными методами, так и прямым измерением.

Основываясь на некоторых теоретических положениях, Эдвардс и Кингтон [1] рассчитали максимально возможное значение стандартной энтальпии сублимации, равное 17,570 ккал/моль, без учета барьера свободного вращения циклопентадиенильных колец, существования энтропии при абсолютной температуре и отклонения от идеальности газовой фазы. Имевшиеся экспериментальные данные энтальпии процесса сублимации значительно выше теоретически рассчитанной величины [2, 3]. В работе [12] приводятся значения энтальпий испарения и плавления, равные соответственно 15,6 и 4,4 ккал/моль. Теплота испарения ферроцена, установленная Бичем и Линтонбоном, по нашему мнению, требует уточнения, поскольку исследования проведены в узком интервале температур.

Энтропия газообразного и твердого ферроцена определялась в работах [4 - 7, 9 - 11]. Имеются два значения энтропии твердого ферроцена: 51,68 кал/моль·град [4] и 50,5 кал/моль·град [9]. Величина энтропии газообразного ферроцена колеблется от 87,99 до 86,38 кал/моль·град. Наиболее точной является величина 86,38 кал/моль·град, полученная с учетом барьера свободного вращения циклопентадиенильных колец [11]. Используя ее, можно получить энтропию сублимации, равную 34,70 кал/моль·град.

Отметим также, что в литературе отсутствуют сведения по состоянию и поведению ферроцена в ненасыщенном паре.

Таким образом, различие в экспериментально установленных термодинамических характеристиках процесса сублимации ферроцена, недостаточная информация о процессах испарения и плавления требуют постановки дополнительных исследований с применением надежного метода.

В данной работе термодинамическое изучение ферроцена проведено статическим методом с мембранным нуль-манометром на установке, описанной в работе [14]. Для исследования взят технический ферроцен, предварительно очищенный многократной перегонкой в вакууме. Методика заполнения мембранной камеры исходным веществом не отличалась от изложенной ранее [15].

Исследования проведены в интервале $75 - 250^{\circ}\text{C}$ для различных исходных количеств ферроцена с вариацией объемов мембранной камеры. Экспериментально установленные данные по давлению пара представлены на рис. 1 в виде зависимости $P = f(T^{\circ}\text{C})$.

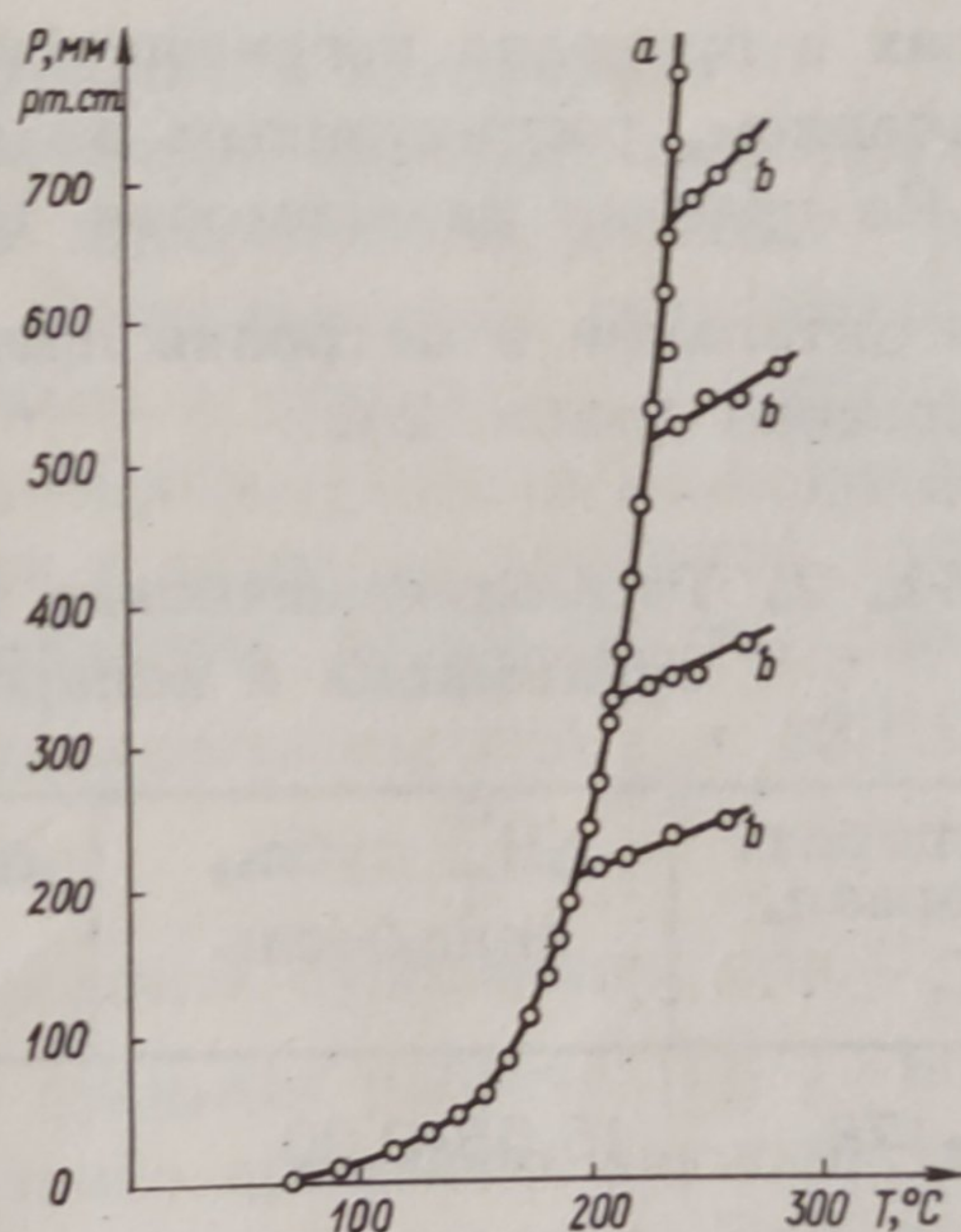


Рис. 1. Зависимость давления пара ферроцена от температуры.

Как следует из рисунка, переход из области насыщенного в область ненасыщенного пара (участки а и б) четко выражен, что указывает на отсутствие процесса адсорбции стеклом ферроцена и на высокую чистоту исследуемого вещества. В области ненасыщенного пара (участок б) давление изменяется в соответствии с законом газового расширения, что является указанием на отсутствие процессов, протекающих с изменением числа газовых молей. Изучение поведения ферроцена в ненасыщенном паре показало, что ферроцен термически устойчив до 400°C .

Из данных по давлению ненасыщенного пара, объема мембранной камеры и количества исходного вещества (табл. 1) следует, что значение среднего молекулярного веса ферроцена в

Табл. 1. Значение среднего молекулярного веса ферроцена

m навески, $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ (г)	v камеры, $\pm 1 \cdot 10^{-2}$ см ³	P , $\pm 0,2$ мм рт. ст.	$T^{\circ}\text{C}$, $\pm 0,2^{\circ}$	Молекулярный вес
0,0104	7,58	219,0	200,0	184,85 \pm 4,05
0,0414	23,56	292,0	214,2	182,89 \pm 1,16
0,0228	12,26	305,0	221,0	187,83 \pm 2,05
0,3907	77,33	891,5	257,0	187,36 \pm 0,21

парах в пределах погрешности находится в соответствии со значением, рассчитанным из формулы.

Из графика зависимости $\lg P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ рассчитаны значения энтальпии и энтропии процессов сублимации и испарения ферроцена (табл. 2).

Табл. 2. Термодинамические характеристики процессов сублимации и испарения ферроцена

Температ. интервал, $^{\circ}\text{C}$	ΔH_T° субли., ккал/моль	ΔS_T° субли., э.е.	ΔH_T° исп., ккал/моль	ΔS_T° исп., э.е.
75-178	15,55 \pm 0,20	31,10 \pm 0,40		
178-195			11,90 \pm 0,40	23,00 \pm 0,90
78-178	15,20 \pm 0,20	30,20 \pm 0,40		
178-212			11,80 \pm 0,30	22,50 \pm 0,60
80-178	15,60 \pm 0,30	30,80 \pm 0,60		
178-220			12,90 \pm 0,20	23,50 \pm 0,40
76-178	15,40 \pm 0,30	30,90 \pm 0,60		
178-250			11,70 \pm 0,30	22,60 \pm 0,60
Среднее арифметическое значение				
75-250	15,45 \pm 0,25	30,70 \pm 0,50	11,90 \pm 0,30	22,95 \pm 0,60

По разности термодинамических характеристик процессов сублимации и испарения установлены энтальпии $\Delta H_T^0 = 3,60 \pm 0,55$ ккал/моль и энтропия плавления $\Delta S_T^0 = 7,90 \pm 1,10$ э.е. ферроцена. Их сравнительно низкие величины указывают на незначительное преобразование структуры кристалла в процессе плавления. Температуры плавления и кипения соответственно равны $178,1 \pm 1,3$ и $246 \pm 2,0$ °С.

Давление пара ферроцена описывается уравнениями:

$$\lg P \text{ мм рт.ст.} = -\frac{3377}{T} + 9,59 \quad (75 - 178^\circ\text{C});$$

$$\lg P \text{ мм рт.ст.} = -\frac{2601}{T} + 7,89 \quad (178 - 250^\circ\text{C}).$$

соответственно для процессов сублимации и испарения.

Расчет стандартных термодинамических величин проводился по известным уравнениям на основе литературных данных по теплоемкости ферроцена [1, 5, 7]. Сопоставление теплоемкости газообразного и твердого ферроцена в указанных работах позволяет получить два ее значения (-10,0 и -11,9 ккал/моль град).

Стандартные значения энтальпии и энтропии процесса сублимации, соответствующие двум величинам теплоемкости, равны: $\Delta H_{298}^0 = 16,50 \pm 0,30$ и $16,70 \pm 0,30$ ккал/моль; $\Delta S_{298}^0 = 33,65 \pm 0,60$ и $34,25 \pm 0,60$ ккал/моль град.

Отсюда следует, что ΔS_{298}^0 процесса сублимации при $C_p = -11,9$ ккал/моль град совпадает с данными работы [1], полученными с учетом барьера свободного вращения циклопентадиенильных колец и поправок в распределении частот. При том же значении теплоемкости величина ΔH_{298}^0 процесса сублимации несколько ниже литературных данных, что хорошо согласуется с выводами Эдвардса и Кингтона [1].

Необходимо также отметить, что величина ΔC_p при нормальных условиях, по-видимому, сохраняет свое значение при повышении температуры до 400 К [1], но ее величина находится в пределах (-11,8) - (-12,0) ккал/моль град.

В ы в о д

Измерено давление насыщенного и ненасыщенного пара ферроцена в широком интервале температур и рассчитаны стандартные термодинамические характеристики.

Л и т е р а т у р а

1. Edwards J.W. and Kington G. L. Thermodynamic Properties of Ferrocene, Part 2, Trans. Faraday Soc., 1962, 58, N7, p.1323;
2. Kaplan L., Kester W.L. and Katz J.J. Some Properties of Iron Biscyclopentadienyl - J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, p.5531;
3. Cordes J.F. und Schreiner S. Dampfdruckmessungen bei einigen Aromatenkomplexen - Z. anorg. Chem., 1959, 299, p.87;
4. Edwards J. and Kington G.L. Thermodynamic Properties of Ferrocene, Part 3, Trans. Faraday Soc., 1962, 58, N7, p. 1334;
5. Lippincott E.R. and Nelson R.D. The thermodynamic Function of Biscyclopentadienyl Iron. Bis-cyclopentadienylnickel and Bis-cyclopentadienylruthenium - J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, p. 4990;
6. Lippincott E.R. and Nelson R.D., The vibrational spectra and structure of ferrocene and ruthenocene, Spectrochim.- Acta, 1958, 10, p.307;
7. Turnbull A.G. Thermochemistry of biscyclopentadienyl metal compounds. - Part 1, Aust.J.Chem., 1967, 20, N 10, p.2059;
8. Fischer E.O. and Grubert H. Dicyclopentadienyl-osmium.- Chem. Ber., 1959, 92, p.2302;
9. Turnbull A.G. Thermochemistry of biscyclopentadienyl metal compounds. - Part 2, 1967, 20, N12, p.2757;
10. Andrews J.T.S. and Westrum E.F. Vapor pressure and third-law-entropy of ferrocene, J.Organometal.- Chem., 1969, 17, N2, p.349;
11. Haaland A. Internal Rotation and Third-Law Entropy of Ferrocene. - Acta chem.scand., 1969, 23, N5, p.1836;
12. Beech G. and Lintonbon R.M. The measurement of sublimation enthalpies by differential scanning calorimetry - Thermochim. acta, 1971, 2, N1, p.86;
13. Edwards J.W. and Kington G.L. Thermodynamic Properties of Ferrocene. - Part 1, Trans.Faraday Soc., 1960, 56, N5, p.660;
14. Новиков Г.И., Суворов А.В. Мембранный нуль-манометр для измерения давления паров в широком интервале температур. - "Зав. лаб.", 1959, №6, с. 750;
15. Гайдым И.Л. Кинетическое исследование термического разложения карбониллов металлов элементов седьмой - восьмой групп периодической системы. Канд. дис. Минск, 1975.