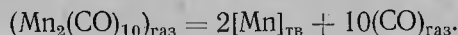


В. В. ДЕМЬЯНЧУК

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КАРБОНИЛА МАРГАНЦА

Согласно литературным данным [1], карбонил марганца плавится при 154—155° и начинает разлагаться выше 110° с образованием металлической поверхности и окиси углерода:



Гуд с сотрудниками [2] методом сжигания установил теплоту образования карбонила марганца. Масс-спектрометрическое изучение [3] показало наличие осколков $\text{Mn}_2(\text{CO})_7^+$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_6^+$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_5^+$, $\text{Mn}(\text{CO})_2^+$, что послужило основанием для установления структуры молекулы карбонила марганца [1]. Сведения по летучести ограничиваются качественным указанием на то, что $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ сублимирует в токе окиси углерода [1]. Отсутствие термодинамических характеристик фазовых превращений исключает рассмотрение их у карбонильных соединений одной группы и периода. В этой связи особый интерес представляет карбонил марганца [3], поэтому мы предприняли попытки его термодинамического изучения.

Измерение давления пара проводилось статическим методом с мембранным нульманометром [4—5]. Постоянство температуры в термостате не превышало $\pm 0,1^\circ$, давление пара фиксировалось ртутным манометром с точностью отсчета $\pm 0,2$ мм рт. ст. Для выравнивания температуры по всей длине мембранной камеры использовался массивный медный блок.

Для исследования взят дважды перегнанный карбонил марганца с соотношением $\text{Mn} : \text{CO} = 1 : 5$. Золотисто-желтые кристаллы имели однородную окраску и полностью сублимировались в вакууме. Измерение давления пара осуществлялось на подъеме и спуске температуры. Как показали исследования, карбонил марганца частично разлагается выше 100°, что находится в соответствии с данными [1]. Повышение температуры приводит к возрастанию скорости разложения, однако с увеличением давления окиси углерода последняя тормозит процесс разложения.

Поэтому все последующие исследования проводились в присутствии окиси углерода при $P \leq 150\text{—}200$ мм рт. ст.

Исходное давление окиси углерода устанавливалось перед опытом и после его окончания. При исследовании рассматривались только те серии опытов, в которых имелось совпадение давления окиси углерода и зависимости $P = f(T^\circ)$ при нагревании и охлаждении.

Тем не менее нам не представилось возможным установить состав пара, плотность и средний молекулярный вес карбонила марганца.

Результаты исследования за вычетом окиси углерода для трех серий опытов приведены в табл. 1. (Всего было проведено шесть серий

Таблица 1

Давление пара карбонила марганца

T, °C	P, мм рт. ст.	T, °C	P, мм рт. ст.	T, °C	P, мм рт. ст.
90,6	2,7	91	3,3	78,5	0,6
98,7	1,3	100,4	3,8	114,6	7,0
100,6	3,3	121,0	8,5	118,8	6,5
110,5	3,9	126,1	13,4	133,4	16,8
114,8	6,6	131,8	17,5	138,2	21,0
117,7	6,6	136,0	21,1	145,4	30,6
125,0	11,9	140,2	25,6	155,9	50,2
130,3	15,3	145,8	32,9	164,3	69,8
137,5	21,9	153,2	41,0	167,6	79,8
145,0	29,8	155,4	49,3	171,0	89,7
148,5	32,7	161,8	59,3	175,5	103,8
154,9	45,9	164,0	65,0	178,2	113,6
156,5	49,1	168,0	76,6	181,1	121,5
158,9	54,5	172,5	90,9	182,5	129,0
161,8	60,3	176,7	105,0	183,8	134,5
163,2	66,0	180,8	120,0	187,1	149,5
166,7	72,5	184,1	136,4	188,6	158,9
169,0	79,5	185,1	142,9	189,4	165,7
170,7	84,9			190,3	173,7
172,5	92,2			190,6	183,9
174,7	103,1				
178,0	112,8				
181,0	124,9				
182,7	130,9				

опытов.) Согласно рис. 1, давления пара различных серий опытов хорошо согласуются между собой, и, как следствие этого, вычисленные значения термодинамических характеристик также имеют хорошую схо-

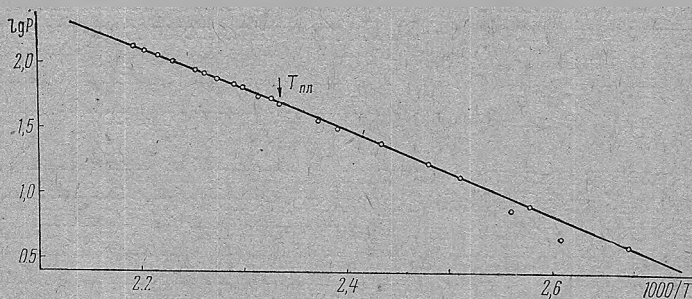


Рис. 1. Зависимость $\lg P$ мм рт. ст. = $f\left(\frac{1}{T^{\circ}\text{K}}\right)$ для карбонила матриц

димость (табл. 2). Их средние значения для процесса сублимации и испарения соответственно равны:

$$\Delta H_T^{\circ} = 15,58 \pm 0,49 \text{ ккал/моль}, \quad \Delta S_T^{\circ} = 31,2 \pm 0,85 \text{ е. э.}$$

$$\Delta H_T^{\circ} = 14,3 \pm 0,27 \text{ ккал/моль}, \quad \Delta S_T^{\circ} = 28,73 \pm 0,7 \text{ е. э.}$$

Погрешность установилась по отклонению экспериментальных данных от полулогарифмической зависимости

$$\lg P = f\left(\frac{1}{T^{\circ}\text{K}}\right)$$

Таблица 2

Термодинамические характеристики процессов сублимации, испарения карбонила марганца по разным сериям опыта

ΔH_T° , ккал/моль	ΔS_T° , е. э.	ΔH_T° , ккал/моль	ΔS_T° , е. э.
Испарение		Сублимация	
15,04 ± 0,2	29,52 ± 0,48	15,49 ± 0,35	30,63 ± 0,20
14,96 ± 0,20	29,34 ± 0,50	15,49 ± 0,25	30,63 ± 0,45
14,49 ± 0,20	30,51 ± 0,50	15,67 ± 0,48	31,39 ± 0,84
14,45 ± 0,65	28,15 ± 1,40	15,81 ± 0,80	31,39 ± 1,70
13,53 ± 0,25	26,17 ± 0,50	15,96 ± 0,02	31,73 ± 0,04
		15,76 ± 0,56	31,38 ± 1,30

в каждой серии опытов. Этот способ оправдан большим числом полученных с хорошей точностью экспериментальных данных для зависимости $P=f(T^\circ)$, что практически исключает расчет среднеквадратичной погрешности.

Давления пара процессов сублимации и испарения описываются уравнениями:

$$\lg P \text{ мм рт. ст.} = -\frac{3427,32}{T} + 6,8197, 78 - 155^\circ;$$

$$\lg P \text{ мм рт. ст.} = -\frac{3167,21}{T} + 6,2819, 155 - 190^\circ.$$

Термодинамические характеристики плавления, рассчитанные по разности средних значений ΔH° и ΔS° сублимации и испарения, отвечают значениям:

$$\Delta H_{\text{пл}}^\circ = 1,19 \text{ ккал/моль}, \Delta S_{\text{пл}}^\circ = 2,45 \text{ е. э.}$$

Температуры плавления и кипения соответственно равны $155 \pm 0,5^\circ\text{C}$, $232,8 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Теплота образования карбонила марганца с учетом данных [2] и наших по сублимации равна 385,22 ккал/моль. Она мало отличается от 385,9 ккал/моль, приведенных в работе [2], что является подтверждением полученных нами термодинамических характеристик фазовых превращений.

Выводы

Статическим методом с мембранным нульманометром измерено давление пара карбонила марганца в интервале температур $78-190^\circ$. Установлены термодинамические характеристики процессов сублимации, испарения, плавления карбонила марганца и температуры его плавления и кипения.

Литература

- [1] Н. А. Белозерский. Карбонилы металлов. М., 1958. [2] W. Good, D. Fairbrother, G. Waddington. I. Phys. Chem., 62, 853 (1958). [3] А. К. Баев, В. В. Демьянчук. Тезисы докл. М., 1967. [4] С. А. Шукарев, Г. И. Новиков, А. В. Суворов. ЖНХ, 1, 11, 2433 (1956). [5] С. А. Шукарев, Г. И. Новиков, А. В. Суворов, А. К. Баев, ЖНХ, 3, 12, 2630 (1958).