

А. К. БАЕВ, В. В. ДЕМЬЯНЧУК

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛТРИКАРБОНИЛА МАРГАНЦА

При измерении давления пара и определении среднего молекулярного веса паров карбониллов хрома, молибдена, вольфрама [1, 2], имеющих симметричное строение молекулы (с дипольным моментом, мало отличающимся от нулевого значения), установлено, что все названные соединения имеют в парах димерные формы молекул. Это дает основание предполагать, что молекулы с высоким значением дипольного момента также должны образовывать димерные или более сложные формы молекул, устойчиво существующих в широком интервале температур.

С этой целью в качестве объектов исследования нами был взят циклопентадиенилтрикарбонил марганца, дипольный момент которого равен 3,26Д [3, 4]. Изучение этого соединения интересно еще и тем, что в литературе нет большинства его физико-химических и термодинамических характеристик.

Измерение давления пара в насыщенном и ненасыщенном состояниях проводилось тензиметрическим методом с мембранным нульманометром в интервале 25—260°. Установка и методика заполнения мембранной камеры не отличались от описанной ранее [1, 2, 5]. В качестве нагревательной системы использовался термостат с воздушной прослойкой и автоматической регулировкой температуры. Для выравнивания температуры по всей длине мембранной камеры тензиметр устанавливался в массивный медный блок.

Перед заполнением мембранной камеры исходное вещество перегонялось под вакуумом, для исследований использовался сублимат из различных проб.

Результаты измерения давления пара приведены в табл. 1 и на рис. 1. Давление пара было измерено для восьми различных исходных навесок. Полученные результаты имеют хорошую сходимость. Используя зависимость

$$\lg P \text{ мм рт. ст.} = f\left(\frac{1}{T}\right),$$

мы вычислили термодинамические характеристики процессов сублимации и испарения (табл. 2). Погрешность устанавливалась по разбросу экспериментальных данных на графике зависимости

$$\lg P = f\left(\frac{1}{T}\right).$$

Для процесса испарения учитывалась средняя арифметическая погрешность из восьми опытов. Величины  $\Delta H_T^\circ$  и  $\Delta S_T^\circ$  и значения их по-

грешности должны мало отличаться от рассчитанных по методу наименьших квадратов по причине большого числа измеренных значений давления пара и хорошей сходимости их при нагревании и охлаждении.

Несколько большая погрешность получена для  $\Delta H_T^\circ$  и  $\Delta S_T^\circ$  сублимации, что связано с большой относительной ошибкой при измерении давления пара до 10 мм рт. ст. по сравнению со значениями в пределах 10—620 мм рт. ст. над жидкой фазой.

Изменение давления пара с температурой описывается уравнением для сублимации и испарения:

$$\lg^2 P \text{ мм рт. ст.} = -\frac{2751,774}{T} + 8,587; T = 50 - 80^\circ\text{C}; \quad (1)$$

$$\lg P \text{ мм рт. ст.} = -\frac{2652,475}{T} + 8,2206; T = 80 - 216^\circ\text{C}. \quad (2)$$

Установленная из логарифмического уравнения (2) температура кипения  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  отвечает  $223^\circ\text{C}$ . По разности термодинамиче-

Таблица 1

## Давление пара

$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ мм рт. ст.}$	$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ мм рт. ст.}$	$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ мм рт. ст.}$	$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ мм рт. ст.}$
15,0	1,02	105,8	20,9	82,9	4,59	59,7	1,5
38,2	1,0	124,5	39,6	121,9	32,1	95,7	12,6
51,8	3,8	134,0	53,6	129,6	44,6	151,3	99,5
56,2	3,7	142,3	72,4	136,2	58,5	158,6	130,6
73,9	4,9	150,8	94,4	139,5	62,0	159,8	135,2
92,3	9,7	155,0	110,0	147,6	84,7	165,4	160,1
106,2	19,4	162,3	139,2	154,8	109,1	167,4	170,3
115,0	26,2	168,9	166,8	158,6	125,0	173,1	205,8
129,0	46,9	173,1	190,2	168,8	171,9	179,1	238,7
142,2	74,9	174,9	198,9	169,0	173,9	186,4	295,6
146,3	75,5	179,0	231,0	181,4	252,5	187,8	307,6
153,7	109,7	185,8	278,5	183,1	265,7	191,9	344,8
158,5	124,4	193,2	343,2	192,4	343,4	195,1	375,4
160,0	128,0	196,2	369,8	194,4	365,2	199,8	422,8
166,0	158,6	203,2	430,9	201,5	444,2	206,1	512,0
168,5	173,4	207,0	485,5	205,5	490,0	209,7	552,8
174,9	215,2	212,6	561,0	213,8	610,5	211,9	584,8
178,2	228,0	213,2	569,7	216,8	654,3	213,5	604,9
184,3	270,3	216,5	596,2	217,2	661,5	214,1	613,4
188,5	306,0	218,0	*604,9	217,7	668,6	217,9	*638,5
192,0	338,1	220,8	605,4	219,3	692,4	220,4	641,1
196,4	377,9	223,0	610,4	221,3	713,4	223,2	647,2
197,3	388,1	224,0	610,9	222,0	*714,5	224,3	*649,3
200,0	409,0	225,0	613,5	223,5	717,6		
201,3	418,7	227,0	614,6	225,3	121,6		
203,3	430,4	234,0	626,3	226,9	724,0		
204,8	*437,1	238,5	634,9	227,9	*725,2		
207,2	437,4	244,0	645,7				
212,4	442,7	248,5	654,3				
214,0	444,7	255,2	659,4				
224,8	*457,47	260,0	*684,4				

\* Ненасыщенный пар в указанном интервале.

Таблица 2

Термодинамические характеристики карбонила  $C_5H_5Mn(CO)_3$

Температурный интервал, °C	$\Delta H_T^\circ$ , ккал/моль	$\Delta S_T^\circ$ , ккал/моль·град	Процесс
50—80	$12,53 \pm 0,75$	$25,90 \pm 1,15$	Сублимация
80—213	$11,80 \pm 0,05$	$23,73 \pm 0,10$	Испарение
80—102	$11,89 \pm 0,05$	$29,24 \pm 0,30$	»
80—216	$11,72 \pm 0,20$	$23,51 \pm 0,45$	»
80—213,5	$11,19 \pm 0,20$	$23,51 \pm 0,40$	»
80—215,9	$11,74 \pm 0,20$	$23,68 \pm 0,40$	»
80—216,4	$11,80 \pm 0,20$	$23,76 \pm 0,40$	»
80—221,0	$11,80 \pm 0,20$	$23,76 \pm 0,40$	»
80—219,0	$12,00 \pm 0,20$	$24,25 \pm 0,40$	»
Средние арифметические значения			
80—221	$11,74 \pm 0,15$	$24,40 \pm 0,35$	

ских характеристик рассчитаны  $\Delta H_T^\circ$  и  $\Delta S_T^\circ$  процесса плавления циклопентадиенилтрикарбонила марганца, соответственно равные 0,79 ккал/моль и 1,51 э. е.

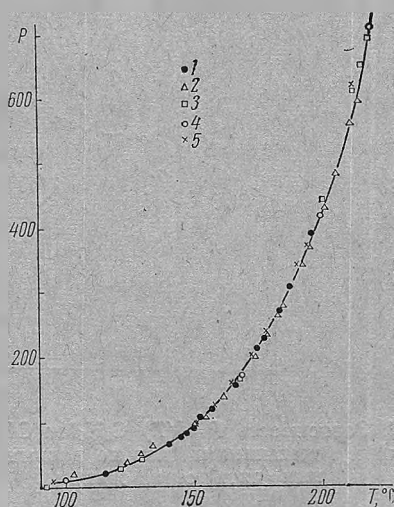


Рис. 1. Зависимость  $P=f(T)$   $C_5H_5Mn(CO)_3$  для опытов:

1 — 1-й серии, 2 — 2-й серии, 3 — 3-й серии, 4 — 4-й серии, 5 — 5-й серии.

Погрешность этих величин определяется в основном погрешностью термодинамических характеристик процесса сублимации. С целью дополнительной проверки значений  $\Delta H_T^\circ$  и  $\Delta S_T^\circ$  мы воспользовались соотношением  $\Delta S_{пл} = \Delta H_T^\circ : T_{пл}$ , полученной нами величиной теплоты плавления и температурой плавления  $C_5H_5Mn(CO)_3$  [3], равной 77°. Установленные из опытных данных и рассчитанные значения энтропии (2,3 э. е.) различаются на 0,8 э. е. и находятся в пределах погрешности опыта.

Низкие значения  $\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}$  и  $\Delta S_{\text{пл}}^{\circ}$  указывают на незначительное преобразование структуры кристалла при плавлении [5].

Для определения среднего молекулярного веса по графику зависимости  $P=f(T)$  (рис. 2) устанавливались температуры и давления полного испарения. Результаты расчета плотности пара и  $M_{\text{средн}}$  представлены в табл. 3. Вычисленные значения среднего молекулярного веса с учетом абсолютной погрешности отличаются от теоретического (204) на 7—14 единиц. Это можно объяснить лишь устойчивым существованием

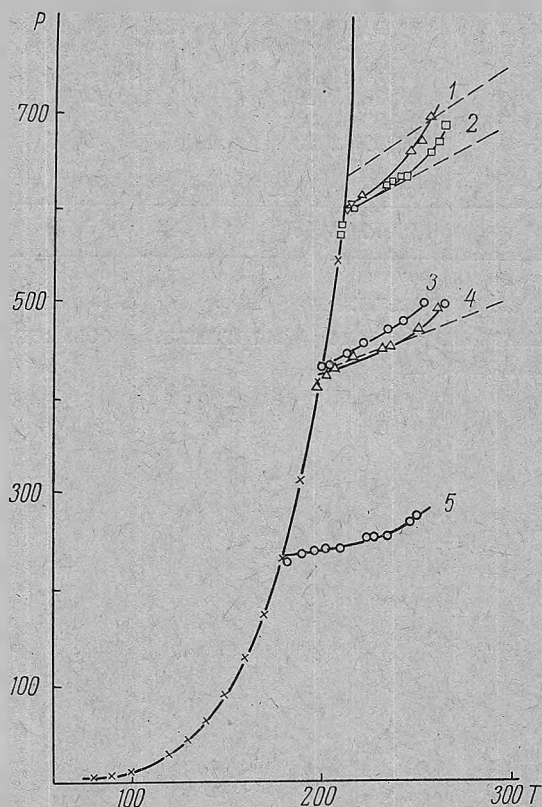


Рис. 2. Зависимость  $P=f(T)$   $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  насыщенный и ненасыщенный пар по данным различных (пяти) серий опытов.

Таблица 3

Средний молекулярный вес  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$

Навеска, г	Объем мембранной камеры	T полного испарения, °C	P, мм. рт. ст.	Плотность	$M_{\text{средн}}$
0,1572	51,14	201,8	435,5	0,0031	$210,80 \pm 2,18$
0,1572	51,14	203,0	431,5	0,0031	$211,40 \pm 2,11$
0,1009	24,39	213,5	582,1	0,0041	$215,50 \pm 3,88$
0,1403	32,02	215,9	631,0	0,0044	$211,63 \pm 3,55$
0,1019	24,39	216,0	603,0	0,0042	$211,23 \pm 3,88$
0,1403	32,02	216,0	632,0	0,0044	$211,53 \pm 3,55$
0,15145	31,02	219,0	699,8	0,0049	$213,98 \pm 3,19$
0,15198	31,02	221,0	714,0	0,0049	$218,23 \pm 3,60$

в парах наряду с мономерными димерных форм молекул, что подтверждается также зависимостью  $P=f(T)$  в ненасыщенном состоянии (рис. 2).

Разложение  $C_5H_5Mn(CO)_3$  протекает по схеме [3]:



По нашим данным, процесс становится заметным выше  $230^\circ$ , что подтверждается совпадением величины давления на подъеме и спуске температуры и отсутствием в мембранной камере остаточного газа и металлической поверхности на стенках мембраны. В связи с этим отклонение экспериментальных значений от изменения давления пара по закону газового расширения можно отнести за счет диссоциации димерной формы:



Полагая, что в парах преимущественно присутствуют только мономерные и димерные формы молекул, их парциальные давления определяют из уравнений:

$$P_{\text{мон}} = P_{\text{общ}} \left( 2 - \frac{M_{\text{сред}}}{M_{\text{мон}}} \right), \quad (5)$$

$$P_{\text{дим}} = P_{\text{общ}} \left( \frac{M_{\text{сред}}}{M_{\text{мон}}} - 1 \right). \quad (6)$$

Значения давления пара мономера и димера усреднены по методу наименьших квадратов. Полученные данные использованы для расчета констант равновесия процесса (4). Их величины приведены в табл. 4.

Таблица 4

Парциальные давления мономера, димера и констант диссоциации процесса

T, °C	Эксперимен. значения		Расчетные по уравнению		T, °C	$K_p = \frac{P_{\text{мон}}}{P_{\text{дим}}^{760}}$
	$P_{\text{мон}}$	$P_{\text{дим}}$	$P_{\text{мон}}$	$P_{\text{дим}}$		
	мм рт. ст.					
201,8	417,3	14,2	432,4	18,0	140	3,3
203,0	418,1	23,4	445,0	18,9	150	4,9
213,5	549,5	32,6	569,8	27,6	160	5,9
215,9	607,6	23,4	602,0	30,0	170	7,2
216,4	608,9	22,1	608,8	30,6	180	8,9
219,0	665,8	34,0	645,7	33,4	190	10,8
222,0	666,5	49,5	675,3	35,8	200	12,6

Основываясь на зависимости  $\lg P(K_p) = f\left(\frac{1}{T}\right)$  (рис. 3), мы рассчитали термодинамические характеристики процесса испарения димерной и мономерной форм молекул и процесса (4). По константам равновесия процесса (4) дополнительно уточнялись давления пара мономера и димера. Их значения мало отличаются от представленных в табл. 4 и хорошо описываются логарифмическим уравнением:

$$\lg P \text{ мм рт. ст.} = -\frac{A}{T} + B.$$

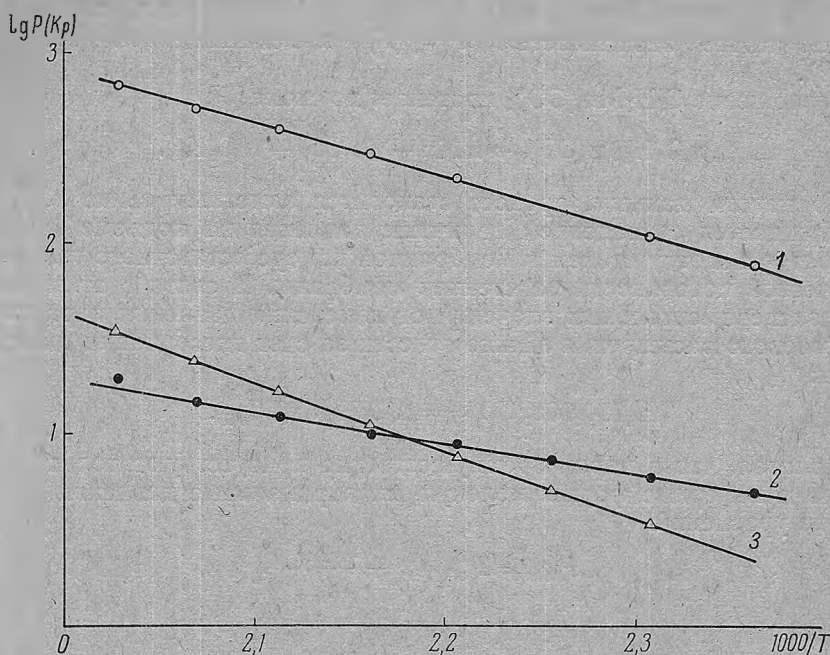


Рис. 3. Зависимость  $\lg P(K_p) = f\left(\frac{1}{T}\right)$  для  $C_5H_5Mn(CO)_3$ :

1 —  $P_{\text{дим}}$ ; 2 —  $K_p$ ; 3 —  $P_{\text{мон}}$ .

Коэффициенты этого уравнения и термодинамические характеристики процессов испарения мономера, димера и диссоциации димера представлены в табл. 5. Как уже нами было показано ранее [2], низкое парциальное давление димерной формы связано с выполнением неравенства:

$$\Delta H_{\text{субл. дим}}^0 > \Delta H_{\text{дис. дим}}^0$$

$$\Delta H_{\text{исп. дим}}^0 > \Delta H_{\text{дис. дим}}^0$$

Таблица 5

Термодинамические характеристики процессов сублимации, испарения и диссоциации димера  $C_5H_5Mn(CO)_3$

Процесс	Температурный интервал, °C	$\lg P$ , мм рт. ст. = $-\frac{A}{T} + B$		$\Delta H_T^\circ$ , ккал/моль	$\Delta S_T^\circ$ , э. е.
		A	B		
$[C_5H_5Mn(CO)_3] = (C_5H_5Mn(CO)_3)$	30—77	2751,774	8,587	$12,53 \pm 0,7$	$25,90 \pm 1,5$
$\{C_5H_5Mn(CO)_3\} = \{C_5H_5Mn(CO)_3\}$	77—221	2652,475	8,2206	$11,74 \pm 0,15$	$24,40 \pm 0,35$
$\{C_5H_5Mn(CO)_3\} = (C_5H_5Mn(CO)_3)^*$	201—221	2367,00	7,6195	$10,83 \pm 0,04$	$21,68 \pm 0,45$
$\{C_5H_5Mn(CO)_3\} = (C_5H_5Mn(CO)_3)$ мономер	201—221	3627,611	8,895	$16,60 \pm 0,20$	$27,50 \pm 0,40$
$\{2C_5H_5Mn(CO)_3\} = (C_5H_5Mn(CO)_3)_2$ димер	201—221	1620,787	4,521	$7,42 \pm 0,25$	$20,65 \pm 0,45$
$\{C_5H_5Mn(CO)_3\} = 2(C_5H_5Mn(CO)_3)^{**}$					

\* Суммарный процесс испарения.

\*\* Коэффициенты соответствуют уравнению  $\lg K_{\text{равн}} = \frac{A}{T} + B$ , давление в атмосферах.

Для сравнения влияния дипольного момента молекул на полимеризацию в парообразном состоянии мы сопоставили отношения теплот диссоциации димерных форм к теплотам их сублимации (табл. 6).

Таблица 6

Отношение теплот диссоциации димерных форм карбониллов металлов к теплотам сублимации

Карбонилы металлов	$\frac{\Delta H_{\text{дис.дим}}^{\circ}}{\Delta H_{\text{субл.дим}}^{\circ}}$	Дипольный момент, D	Длина связи M—C [7]
Cr(CO) <sub>6</sub>	0,24	0	1,80
Mo(CO) <sub>6</sub>	0,29	0	2,13
W(CO) <sub>6</sub>	0,81	0	2,3
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Mn(CO) <sub>3</sub>	0,42*	3,26	—
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Mn(CO) <sub>3</sub>	0,43	3,26	—

\* Теплота диссоциации димера, отнесенная к теплоте испарения.

Из таблицы следует, что у циклопентадиенилтрикарбонила марганца значение отношения  $\frac{\Delta H_{\text{дис.дим}}^{\circ}}{\Delta H_{\text{субл.дим}}^{\circ}}$  выше, чем у симметричных карбониллов хрома и молибдена и, следовательно, для последних свойственно появление пониженной степени полимеризации. Это подтверждается и данными по парциальным давлениям пара димерных и мономерных форм [1, 2]. Помимо этого, из табл. 6 следует, что полимеризация в парах осуществляется также у симметричных молекул, и доля полимерных молекул возрастает по мере увеличения расстояния между атомами металла и углерода. Это указывает на снижение локализации энергии связи в молекуле M(CO)<sub>6</sub> по мере возрастания расстояния M—C и на увеличение избыточных связей по сравнению с основным валентным состоянием [2, 6].

На основании рассмотренного материала можно утверждать, что отсутствие дипольного момента у молекул не является основанием для отрицания полимеризации в парообразном состоянии. Наличие дипольного момента в свою очередь указывает на устойчивое существование в парах полимерных форм. Можно предположить, что степень полимеризации возрастает по мере увеличения дипольного момента.

### Выводы

1. Статическим методом с мембранным нульманометром измерено давление пара C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>3</sub> в интервале температур 25—260°C и установлен средний молекулярный вес.

2. По экспериментальным данным вычислены парциальные давления мономера и димера и установлены термодинамические характеристики суммарного процесса сублимации, испарения и испарения мономерных и димерных форм циклопентадиенилтрикарбонила марганца.

3. Димеризация в парообразном состоянии имеет место у симметричных молекул. Увеличение дипольного момента у молекул различных веществ указывает на возрастание в той же последовательности степени полимеризации.



*Литература*

- [1] А. К. Баев, Н. А. Белозерский, О. Д. Кричевская. *Общая и прикладная химия*, 1 (1969). [2] А. К. Баев, В. В. Демьянчук. *Общая и прикладная химия*, 1 (1969). [3] Н. А. Белозерский. *Карбонилы металлов*. М., 1958. [4] *Металлоорганические соединения*. Под ред. Цейса. М., 1964. [5] А. К. Баев. *Общая и прикладная химия*, 1 (1969). [6] О. Д. Кричевская, Н. А. Белозерский. *ЖНХ*, 2, 68, 1806 (1963). [7] *Синтезы неорганических соединений*. Под ред. У. Джолли. М., 1966.