

Член-корреспондент АН СССР Г. Г. ДЕВЯТЫХ, Г. К. БОРИСОВ, С. Г. КРАСНОВА
**ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА И ТЕМПЕРАТУРА ТРОЙНОЙ
ТОЧКИ ТРИЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ ЦЕРИЯ**

η -Комплексы переходных металлов, подобные ферроцену, являются соединениями, летучими при сравнительно низких температурах. Циклопентадиенильные производные известны и для редкоземельных элементов (¹⁻³). Давление пара трициклопентадиенилов р.з.э. до настоящего времени не изучено. Было измерено лишь давление пара трициклопентадиенила неодима в интервале температур 170—200°С (⁴). Температура плавления трициклопентадиенилов р.з.э. изучалась в (¹). Целью настоящей работы было измерение давления насыщенного пара и температуры тройной точки трициклопентадиенилов р.з.э. подгруппы церия. Трициклопентадиенилы

Таблица 1

Коэффициенты уравнения (1), теплота сублимации и температура тройной точки трициклопентадиенилов р. з. э. подгруппы церия

Соединение	Коэффициенты уравнения (1)			Теплота сублимации, ккал/моль	Т-ра тройной точки, °С
	температурн. интервал, °С	A	-B		
La (C ₅ H ₅) ₃	275—390	9,84 ± 0,26	5325 ± 162	24,4 ± 0,7	464 ± 11
Ce (C ₅ H ₅) ₃	255—380	10,32 ± 0,19	5470 ± 112	25,0 ± 0,5	452 ± 3
Pr (C ₅ H ₅) ₃	260—380	11,22 ± 0,14	5911 ± 85	27,0 ± 0,4	427 ± 2
Nd (C ₅ H ₅) ₃	260—360	11,04 ± 0,34	5691 ± 195	26,0 ± 0,9	417 ± 5
Sm (C ₅ H ₅) ₃	240—360	11,55 ± 0,17	5726 ± 97	26,2 ± 0,4	370 ± 6
Gd (C ₅ H ₅) ₃	240—350	11,41 ± 0,27	5580 ± 157	25,5 ± 0,7	354 ± 2

лантана, церия, празеодима, неодима, самария и гадолиния получали обменной реакцией циклопентадиенила натрия с соответствующими безводными хлоридами в растворе тетрагидрофурана и очищались повторной многократной сублимацией (³). Содержание примесей летучих соединений металлов, в том числе и циклопентадиенильных соединений, ближайших к данному элементу р.з.э., было ниже чувствительности масс-спектрометрического анализа, которая составляла $\sim 1 \cdot 10^{-2}\%$ (⁵).

Измерения давления насыщенного пара проводились статическим методом с использованием мембранного стеклянного нуль-манометра. Точность определения давления составляла 0,5 мм. Колебание температуры термостата не превышало 0,2°С. Значения давления пара, полученные при нагревании и охлаждении образцов, хорошо совпадали. Результаты измерений описываются уравнением

$$\lg P = A + B / T, \quad (1)$$

где P — давление насыщенного пара, мм рт. ст.; T — температура, °К. Значения коэффициентов A и B уравнения (1), полученные при обработке экспериментальных данных на ЭВМ по методу наименьших квадратов, приведены в табл. 1. Коэффициенты уравнения (1), теплота сублимации и температура тройной точки вычислены с доверительной вероятностью 0,95.

Из температурной зависимости давления насыщенного пара были определены значения теплоты сублимации. Как видно из данных табл. 1, они близки между собой. Значение теплоты сублимации трициклопентадиенила неодима, равное $23,5 \pm 3,5$ ккал/моль⁽⁴⁾, хорошо согласуется с нашими результатами. Однако давление пара трициклопентадиенила неодима, полученное путем экстраполяции данных работы⁽⁴⁾ до интервала температур, в котором проводились наши измерения, приводит к значениям, в 30—50 раз меньшим. Расхождение, по-видимому, можно объяснить частичным окислением трициклопентадиенила неодима во время загрузки его в эффузионную камеру. При этом на поверхности кристаллов образуется пленка продуктов окисления, которая препятствует испарению вещества, что может привести к заниженным результатам.

Упругость пара циклопентадиенильных л-комплексов возрастает с увеличением порядкового номера р.з.э. Подобная закономерность наблюдается и для других летучих соединений р.з.э.: хелатов⁽⁶⁾, галидов⁽⁷⁾.

Определение температуры тройной точки (см. табл. 1) проводилось в вакуумированных тонкостенных стеклянных ампулах. Температура измерялась компенсационным методом с помощью хромель-копелевой термопары. Все исследуемые соединения при температуре тройной точки медленно разлагаются. Однако скорость разложения так мала, что результаты определения температуры тройной точки, полученные при нагревании и охлаждении образцов, совпадали в пределах одного градуса. Исключение составляли трициклопентадиенилы лантана, церия, скорость разложения которых выше. Для этих веществ в табл. 1 приведены значения температуры тройной точки, полученные при нагревании образцов. На рис. 1 показана зависимость температуры тройной точки от радиуса трехвалентных ионов р.з.э. Как видно, с увеличением порядкового номера и уменьшением радиуса центрального иона температура тройной точки этих соединений заметно уменьшается. Там же приведена зависимость температуры плавления от ионных радиусов по данным работы⁽¹⁾. Эта зависимость имеет аналогичный характер, однако абсолютные значения температуры плавления ниже, чем полученные в наших измерениях. Наиболее вероятной причиной такого расхождения может быть различие в чистоте исследуемых образцов.

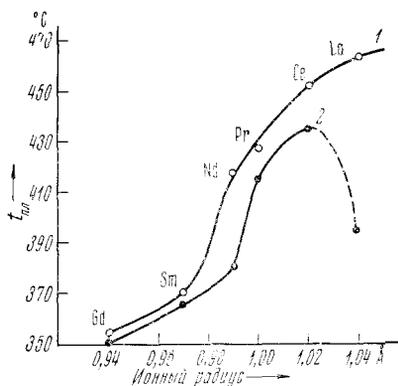


Рис. 1. Зависимость температуры тройной точки трициклопентадиенилов р.з.э. от радиуса центрального иона. 1 — наши измерения; 2 — данные работы⁽¹⁾

Институт химии
Академии наук СССР
Горький

Поступило
18 XI 1971

Горьковский государственный университет
им. Н. И. Лобачевского

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. M. Birmingham, G. Wilkinson, J. Am. Chem. Soc., 78, 42 (1956).
² E. O. Fisher, H. Fisher, J. Organomet. Chem., 3, 181 (1965). ³ С. Г. Краснова, Г. К. Борисов, Г. Г. Девярых, ЖНХ, 16, 1733 (1971). ⁴ J. F. Duncan, F. G. Thomas, J. Chem. Soc., 1964, 360. ⁵ Г. Г. Девярых, С. Г. Краснова и др., ДАН, 193, 1069 (1970). ⁶ J. E. Sicre, J. T. Dubois, J. Am. Chem. Soc., 91, 3476 (1969). ⁷ E. Shimazuku, K. Niva, Zs. anorg. u. allgem. Chem., 314, 21 (1962).