

В. И. ТЕЛЬНОЙ, К. В. КИРЬЯНОВ, В. И. ЕРМОЛАЕВ,
И. Б. РАБИНОВИЧ

**ТЕРМОХИМИЯ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ 3-d-РЯДА
ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ**

(Представлено академиком Г. А. Разуваевым 19 XI 1974)

В работах (1-4) по экспериментально найденной энтальпии сгорания дициклопентадиенильных соединений ванадия, железа и никеля вычислена средняя энергия диссоциации (\bar{D}) связей металциклопентадиенил.

С целью выяснения характера изменения величин \bar{D} (металциклопентадиенил) вдоль 3d-ряда элементов в данной работе впервые измерена энтальпия сгорания (ΔH_c^0) дициклопентадиенильных соединений хрома, марганца и кобальта, а также уточнены данные литературы (1, 2) для ферроцена и никелоцена. По полученным результатам вычислены стандартная энтальпия образования (ΔH_f^0) указанных соединений \bar{D} (циклопентадиенил — металл). При расчетах использованы данные (3, 6) (табл. 1), а также величина $\Delta H_f^0(\text{C}_5\text{H}_5, \text{г}) = 50$ ккал (4).

Использованные в работе вещества были синтезированы и очищены методами (7-11). Содержание каждого элемента в пределах точности анализа (0,5%) совпадало с рассчитанным по соответствующей формуле. По данным масс-спектрометрического анализа, суммарное содержание примесей не превышало 0,1% (для соединений Cr, Mn, Fe, Ni) и 0,4% (для соединения кобальта). Причем основная примесь представляла собой соединение $\text{C}_5\text{H}_5\text{MC}_5\text{H}_5\text{CN}_3$, где М — соответственно Cr, Mn, Fe, Co или Ni.

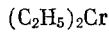
Энтальпию сгорания измеряли одновременно на двух усовершенствованных калориметрах В-06 и В-08. Тепловое значение калориметров соответственно 17696 и 18660 кал·ом⁻¹, устанавливали по эталонной бензойной кислоте ($\Delta U_c = -6324$ кал·г⁻¹ при взвешивании в воздухе, 1 кал = 4,1840 Дж) с удвоенной средней квадратичной ошибкой 0,01%. Давление кислорода в бомбе составляло 25 атм. По данным хроматографического анализа, используемый в работе кислород содержал примеси: азот (0,8%), окись и двуокись углерода (0,002%), углеводороды (0,001%). Поджигание навесок производили путем разряда конденсатора на платиновую проволоку, соединенную с навеской посредством хлоп-

Таблица 1

Вещество *	ΔH_f^0 , ккал·моль ⁻¹	Вещество	ΔH_f^0 , ккал·моль ⁻¹	Вещество	ΔH_f^0 , ккал·моль ⁻¹
H ₂ O, ж	-68,315	MnO, к	-92,07	Co, г	101,5
CO ₂ , г	-94,051	Mn ₃ O ₄ , к	-331,7	CoO, к	-56,8
Cr, г	94,8	Fe, г	99,5	Co ₃ O ₄ , к	-213
Cr ₂ O ₃ , к	-272,4	Fe ₂ O ₃ , г	-197,0	Ni, г	102,7
Mn, г	67,1	Fe ₃ O ₄ , к	-267,3	NiO, к	-57,3

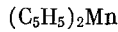
* г — газообразное, ж — жидкое, к — кристаллическое.

Таблица 2



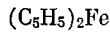
$m, г$	$\Delta t, ом$	$q_{II}, кал$	$q_{II}, кал$	$Q, кал$	$-\Delta U_{c, кал \cdot г^{-1}}$
0,1540 ₀	0,49835	7557,0	16,4	8813,8	8015,9
0,1515 ₁	0,46495	6988,9	15,8	8223,1	8007,1
0,1170 ₇	0,56238	8995,1	16,2	9955,1	8009,9
0,1537 ₉	0,64453	10145,8	15,9	11399,1	8011,0
0,1438 ₈	0,41614	6602,7	14,3	7770,8	8012,6*
0,2519 ₆	0,45236	6405,7	13,8	8441,0	8019,8*
0,2007 ₅	0,39135	5677,4	17,6	7302,7	8008,2*
0,2999 ₀	0,45915	6151,9	12,0	8567,7	8012,1*

Таблица 3



$m, г$	$\Delta t, ом$	$q_{II}, кал$	$q_{II}, кал$	$Q, кал$	$q_{MnO}, кал$	$-\Delta U_{c, кал \cdot г^{-1}}$
0,2620 ₀	0,58835	8935,2	16,0	10978,6	7,9	7766,1*
0,2044 ₄	0,42273	6287,6	16,0	7888,1	7,4	7784,0*
0,4717 ₂	0,72191	6075,3	9,6	9738,8	13,1	7773,1*
0,3515 ₄	0,48972	6397,1	18,2	9138,2	11,4	7776,8*
0,2298 ₄	0,43123	6254,1	9,0	8046,8	4,9	7778,0*
0,1851 ₃	0,39766	5975,9	7,8	7423,3	3,3	7776,9*
0,2493 ₃	0,67565	9999,6	16,0	11949,5	11,2	7777,8
0,1540 ₄	0,60957	9566,2	15,2	10780,9	3,2	7771,4
0,1416 ₀	0,57244	9003,3	19,2	10124,2	5,0	7775,8
0,2114 ₆	0,59699	8902,8	14,8	10558,4	9,8	7778,1

Таблица 4



$m, г$	$\Delta t, ом$	$q_{II}, кал$	$q_{III}, кал$	$q_{II}, кал$	$Q, кал$	$-q_{Fe_2O_3}, кал$	$-\Delta U_{c, кал \cdot г^{-1}}$
0,3946 ₂	0,46297	--	5639,8	2,8	8639,0	2,6	7583,9*
0,2079 ₁	0,41266	6119,0	--	3,1	7700,2	1,1	7580,7*
0,2585 ₀	0,46916	6790,7	--	2,9	8754,5	0,8	7580,2*
0,3846 ₅	0,51226	--	6638,9	2,5	9559,3	2,6	7577,5*
0,3077 ₄	0,42886	--	5666,5	3,4	8002,5	1,6	7574,2*
0,2323 ₅	0,58616	8595,1	--	11,8	10376,2	1,3	7581,5
0,4001 ₂	0,53784	6471,0	--	10,0	9529,8	2,2	7573,6
0,3941 ₃	0,67843	--	8998,1	15,7	12009,6	2,6	7579,6
0,1999 ₀	0,58970	--	8900,9	15,1	10438,8	0,9	7582,3

чатобумажной нити. Для измерения подъема температуры использован платиновый термометр сопротивления ($R \approx 50$ ом), включенный в мостовую схему (¹²). Чувствительность схемы обеспечивала измерение его сопротивления с точностью $2 \cdot 10^{-5}$ ом, что соответствует $2 \cdot 10^{-4}$ град.

Для предотвращения окисления до момента поджигания и достижения полного сгорания исследованные вещества в условиях вакуума помещали в расплавленный парафин определенной массы, и после затвердевания последнего, вместе с ним использовали в опытах.

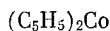
Ввиду стабильности ферроцена, в ряде опытов это вещество сжигали в полиэтиленовых ампулах. Поджигание навесок производили в тонкостенном кварцевом тигле. Массу взятого для опыта металлорганического вещества устанавливали определением количества CO_2 в продуктах его

сгорания. Определение углекислого газа проводили с точностью $5 \cdot 10^{-4}$ г, что было установлено по анализу CO_2 , образующегося при сгорании этиловой бензойной кислоты.

Предварительно было найдено, что при сгорании 1 г парафина ($\Delta U_c = -11172 \pm 2$ кал/г) образуется 3,1235 г углекислого газа, а при сгорании 1 г полиэтилена ($\Delta U_c = -11089 \pm 2$ кал·г⁻¹) — 3,1359 г CO_2 .

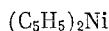
Твердые продукты сгорания подвергали количественному рентгенофазовому анализу (используя дифрактометр УРС-50 ИМ с излучением

Таблица 5



m , г	Δt , ом	$q_{\text{п}}$, кал	$q_{\text{б}}$, кал	$q_{\text{н}}$, кал	Q , кал	q_{CO_2} , кал	$-q_{\text{CO}_2\text{O}_4}$, кал	$-\Delta U_c$, кал·г ⁻¹
0,2302 ₅	0,5923 ₈	5039,5	3743,9	10,4	10482,7	12,6	2,5	7374,0
0,2153 ₅	0,5823 ₁	5297,6	3432,7	10,4	10304,6	25,9	1,9	7368,2
0,2427 ₇	0,6036 ₁	5473,6	3419,4	10,8	10681,5	22,1	2,7	7374,5
0,1937 ₅	0,5818 ₄	6669,8	2190,7	15,6	10296,2	14,7	2,1	7370,3
0,3928 ₃	0,5681 ₉	7895,0	—	22,0	10054,7	14,0	3,8	7374,0
0,2613 ₁	0,5189 ₅	7236,3	—	18,4	9182,4	7,2	4,5	7376,6

Таблица 6



m , г	Δt , ом	$q_{\text{п}}$, кал	$q_{\text{б}}$, кал	$q_{\text{н}}$, кал	Q , кал	q_{Ni} , кал	$-\Delta U_c$, кал·г ⁻¹
0,4476 ₃	0,6162 ₄	7583,8	—	14,0	10995,6	27,3	7443,3
0,3562 ₁	0,6031 ₅	8959,3	—	10,0	10672,5	51,2	7442,1
0,4289 ₃	0,5636 ₁	6841,8	—	22,0	10926,8	34,5	7447,3
0,1700 ₅	0,5764 ₅	7401,7	1523,5	20,4	10200,8	13,5	7445,8
0,3288 ₃	0,5454 ₅	7245,2	—	11,6	9852,4	55,3	7448,4
0,2440 ₁	0,5976 ₅	4917,7	3847,6	9,6	10376,1	17,6	7448,2

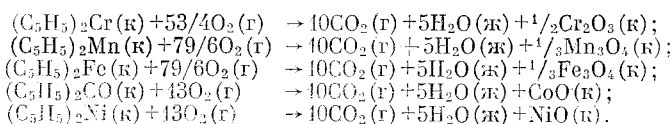
CuK_α при исследовании продуктов сгорания $(\text{C}_5\text{H}_8)_2\text{Ni}$ и с излучением FeK_α при исследовании продуктов сгорания остальных веществ). Точность рентгенофазового анализа была не хуже 3%. Твердые продукты сгорания, обнаруженные на стенках бомбы, представляли собой индивидуальные окислы Cr_2O_3 , Mn_2O_4 , Fe_3O_4 , CoO и NiO .

Для продуктов сгорания, находившихся после опытов в тигле, установлен следующий состав:

Вещество	Продукты сгорания	Вещество	Продукты сгорания
$(\text{C}_5\text{H}_8)_2\text{Cr}$	Cr_2O_3 (100%)	$(\text{C}_5\text{H}_8)_2\text{Co}$	Co (7—25%) + CoO (54—71%) + Co_3O_4 (12—25%)
$(\text{C}_5\text{H}_8)_2\text{Mn}$	MnO (10—24%) + Mn_2O_4	$(\text{C}_5\text{H}_8)_2\text{Ni}$	Ni (16—50%) + NiO
$(\text{C}_5\text{H}_8)_2\text{Fe}$	Fe_2O_3 (7—14%) + Fe_3O_4		

Экспериментальные данные по определению энтальпии сгорания веществ приведены в табл. 2—6.

Опыты, отмеченные звездочкой, выполнены на калориметре В-08, остальные — на калориметре В-06. В табл. 2—6 приняты: m — масса изученного соединения; Δt — подъем температуры с учетом поправки на теплообмен; $q_{\text{п}}$, $q_{\text{н}}$, $q_{\text{б}}$, $q_{\text{н}}$ — поправки на теплоту сгорания парафина, полиэтилена, бензойной кислоты и нити соответственно; q_{MnO} , $q_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$, q_{Co} , $q_{\text{Co}_3\text{O}_4}$, q_{Ni} — поправки, учитывающие присутствие MnO , Fe_2O_3 , Co , Co_3O_4 и Ni в продуктах сгорания соответствующих исходных соединений; ΔU_c — изменение внутренней энергии процессов:



При вычислении стандартной энтальпии сгорания (табл. 4) учитывались поправка Уошберна и поправка, обусловленная изменением числа молей газов. Поправка на теплоту образования водного раствора азотной кислоты в каждом опыте составляла около 2 кал.

В табл. 7 приведены также величины стандартной энтальпии образования соединений в кристаллической (κ) и газовой (r) фазах.

При расчете $\Delta H_f^\circ(\text{r})$ использованы энтальпии сублимации (ккал·моль⁻¹): $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mn}$ 17,3⁽⁹⁾; $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ 17,5⁽¹³⁾; $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$ 17,3⁽¹⁴⁾. Энтальпия сублимации $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}$ 16,8 ккал·моль⁻¹ рассчитана нами по экспериментально измеренной эффузионным методом Кнудсена температурной зависимости его давления пара. Энтальпия сублимации $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}$ 15 ккал·моль⁻¹ оценена по значениям той же величины для других диникелопентаденильных соединений.

В табл. 7 приведены также величины средней энергии диссоциации связи никелопентаденил — металл, вычисленные по уравнению

$$\bar{D}(\text{C}_5\text{H}_5-\text{M}) = 1/2 \{ \Delta H_f^\circ(\text{M}, \text{r}) + 2\Delta H_f^\circ(\text{C}_5\text{H}_5, \text{r}) - \Delta H_f^\circ[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{M}, \text{r}] \}.$$

Точность вычисленных значений \bar{D} около 1 ккал.

В работе⁽⁹⁾, с учетом $\Delta H_f^\circ(\text{V}, \text{r}) = 123$ ккал·моль⁻¹, для $\bar{D}(\text{C}_5\text{H}_5-\text{V})$ в $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{V}$ получено 88 ккал.

Сравнивая данные табл. 4 и 7, можно заметить, что как $\bar{D}(\text{C}_5\text{H}_5-\text{M})$, так и соответствующие значения $\Delta H_f^\circ(\text{M}, \text{r})$, уменьшаются в ряду V, Fe, Co, Mn. Однако, несмотря на близкие значения энтальпии сублимации Fe, Co и Ni (табл. 4), средняя энергия диссоциации связи $\text{C}_5\text{H}_5-\text{Fe}$ на 7 ккал превышает $\bar{D}(\text{C}_5\text{H}_5-\text{Co})$, которая в свою очередь на 5 ккал выше, чем $\bar{D}(\text{C}_5\text{H}_5-\text{Ni})$.

Это, по-видимому, обусловлено наличием на разрыхляющей орбитали кобальтоцена одного электрона, а на разрыхляющих орбиталях никелоцена — двух электронов.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

Поступило
31 X 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. A. Cotton, G. Wilkinson, J. Am. Chem. Soc., v. 74, 5764 (1952).
- ² G. Wilkinson, P. L. Pauson, F. A. Cotton, J. Am. Chem. Soc., v. 76, 1970 (1954).
- ³ В. И. Тельной, И. Б. Рабинович и др., ДАН, т. 197, 1348 (1971).
- ⁴ В. И. Тельной, И. Б. Рабинович, Тр. по хим. и хим. технол. Горький, в. 2, 12 (1972).
- ⁵ D. D. Wagman, W. H. Evans et al., Tables of Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Technical Note 270-3, Nat. Bur. Stand., Washington, 1968.
- ⁶ D. D. Wagman, W. H. Evans et al., Tables of Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Technical Note 270-4, Nat. Bur. Stand., Washington, 1969.
- ⁷ E. O. Fischer, W. Hafner, Zs. Naturforsch., B, 8, 444 (1953).
- ⁸ G. Wilkinson, F. A. Cotton, J. M. Birmingham, J. Inorg. and Nucl. Chem., v. 2, 95 (1956).
- ⁹ G. Wilkinson, M. Rosenblum et al., J. Am. Chem. Soc., v. 74, 2425 (1952).
- ¹⁰ E. O. Fischer, R. Iva, Zs. Naturforsch., B, 8, 327 (1953).
- ¹¹ E. O. Fischer, R. Iva, Zs. Naturforsch., B, 8, 217 (1953).
- ¹² С. М. Скупаров, И. И. Горюшко, Измерительная техника, № 2, 6 (1964).
- ¹³ I. T. S. Andrews, E. P. Westrum, N. Bjerrum, J. Organomet. Chem., v. 17, 349 (1969).
- ¹⁴ A. G. Turnbull, Austral. J. Chem., v. 20, 2757 (1967).