

Hermann Lux und Anita Ignatowicz

## Die thermische Zersetzung von Mangancarbonyl

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 21. März 1968)



Die thermische Zersetzung von  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  im Hochvakuum bei  $260\text{--}500^\circ$  führt zu flächenzentriert kubischem Manganoxidcarbide. Aus diesem entstehen bei  $600\text{--}1000^\circ$  im Hochvakuum oder im Wasserstoffstrom  $\text{MnO}$ ,  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Mn,  $\text{Mn}_5\text{C}_2$ ,  $\text{Mn}_{23}\text{C}_6$  und weitere unbekannte Carbidgephasen. Als Sublimat erscheint eine bisher nicht beschriebene Modifikation des Mangans.



Die thermische Zersetzung von Mangancarbonyl,  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ , beginnt bei etwa  $260^\circ$ . Sie führt bei Temperaturen bis etwa  $500^\circ$  zu einem Produkt mit flächenzentriert kubischer Struktur, das sich an die Reihe der in gleicher Weise erhältlichen Oxidcarbide des Chroms, Molybdäns, Wolframs und Vanadins anschließt<sup>1)</sup>. Im Falle des Mangans sind die Linien des Pulverdiagramms noch bei  $500^\circ$  wesentlich diffuser, so daß Intensitätsmessungen schwierig sind; die Gitterkonstante ist innerhalb der erreichbaren Meßgenauigkeit gleich der von Mangan(II)-oxid. Es darf jedoch mit hoher Wahrscheinlichkeit angenommen werden, daß ein Oxidcarbide vorliegt.

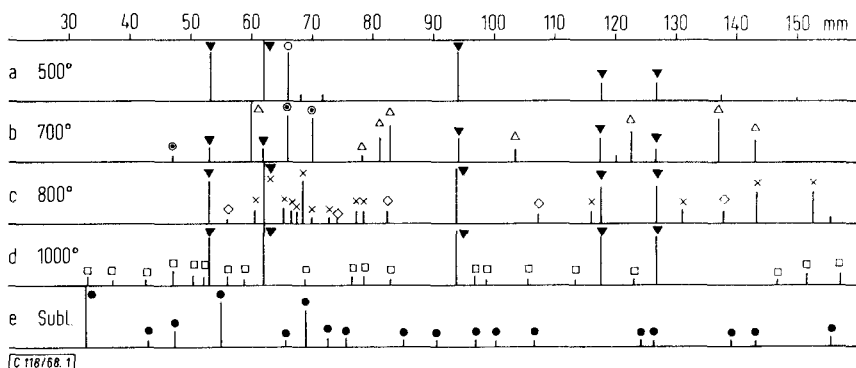
Schon bei  $350^\circ$  traten im Hochvakuum geringe, bei  $500^\circ$  etwas größere Mengen  $\alpha$ -Mangan als silberglänzender Belag am Boden des Zersetzungsrohrs auf (Abbild. 1a). Aus dem bei  $350^\circ$  gewonnenen Oxidcarbide hatte sich nach dem Erhitzen im Hochvakuum auf  $600$  und  $700^\circ$  neben  $\beta$ -Mangan und Mangan(II)-oxid eine neue Phase A gebildet, die mit keinem der bekannten Mangancarbide identifiziert werden konnte (Abbild. 1b). Es gelang nicht, die Linien zu indizieren; das Diagramm hatte jedoch Ähnlichkeit mit dem des hexagonalen  $\text{Cr}_2\text{C}^{2)}$ .

Nach dem Erhitzen im Hochvakuum auf  $800\text{--}1000^\circ$  zeigte das Pulverdiagramm stets die Linien von Mangan(II)-oxid mit starker Intensität. Bei  $800$  und  $900^\circ$  waren die Linien von  $\beta$ -Mangan und die der Phase A verschwunden (Abbild. 1c); statt dessen hatte sich in der Regel monoklines  $\text{Mn}_5\text{C}_2$  gebildet, das an Hand von 14 Linien identifiziert werden konnte. Bei  $800^\circ$  traten 5 weitere schwache Linien auf, die einer unbekanntem, annähernd kubischen Carbidgephase B zugeordnet werden müssen.

<sup>1)</sup> H. Lux und A. Ignatowicz, Chem. Ber. 101, 809 (1968).

<sup>2)</sup> H. Lux und L. Eberle, Chem. Ber. 94, 1562 (1961).

Bei 900° lieferte ein Versuch neben MnO und geringen Mengen  $\alpha$ -Mangan allein  $\text{Mn}_{23}\text{C}_6$ , das an Hand der 12 stärksten Linien und der Gitterkonstanten  $a_0 = 10.585 \text{ \AA}$  einwandfrei identifiziert werden konnte. Die Gasabgabe blieb in allen Fällen minimal.



Abbild. 1. Pulverdiagramme nach dem Erhitzen im Hochvakuum (CrK $\alpha$ -Strahlung)

- |                  |                           |           |
|------------------|---------------------------|-----------|
| ▼ Mn (C, O), MnO | ● Sublimat C              | ◇ Phase B |
| ○ $\alpha$ -Mn   | △ Phase A                 | □ Phase D |
| ◊ $\beta$ -Mn    | × $\text{Mn}_5\text{C}_2$ |           |

Nach dem Erhitzen auf 1000° zeigte das Pulverdiagramm neben den 5 starken Linien des Mangan(II)-oxids 20 neue, ziemlich schwache Linien (Abbild. 1d), die weder von metallischem Mangan noch von einem der bekannten Carbide herrührten. Das Pulverdiagramm ließ sich tetragonal mit  $a = 8.12 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.22 \text{ \AA}$  indizieren und gehört offenbar einer weiteren Mangancarbidphase D an. Das neuerdings genauer beschriebene Carbid  $\text{Mn}_{15}\text{C}_4$  ( $\text{Mn}_7\text{C}_2$ ) trat nie auf<sup>3)</sup>.

Zwischen 800 und 1000° entstanden im Hochvakuum stets äußerst geringe Mengen metallisch glänzender Sublimate (C), die alle das gleiche Pulverdiagramm lieferten (Abbild. 1e). Obwohl anzunehmen war, daß es sich angesichts der Flüchtigkeit um das Metall handelte, waren die 18 Linien nicht mit jenen von  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - oder  $\delta$ -Mangan identisch. Sie ließen sich jedoch mit  $a_0 = 7.00 \text{ \AA}$  kubisch indizieren. Dieser Wert liegt zwischen dem von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Mangan und ist etwa doppelt so groß wie die Gitterkonstante von  $\gamma$ -Mangan. Es muß angenommen werden, daß hier eine weitere Modifikation des Mangans vorliegt.

Das bei 350° gewonnene Oxidcarbid lieferte im Wasserstoffstrom bei 600° zunächst kleine Mengen  $\text{Mn}_5\text{C}_2$ . Bei 900–1000° entstanden in der Regel Gemische, in denen das Carbid  $\text{Mn}_5\text{C}_2$  und die Phasen A und D vorherrschten; außerdem traten 6 neue, kräftige Linien auf, die einer weiteren Phase E zugeordnet werden mußten, die jedoch möglicherweise ein unbekanntes Silicid ist. Mangan(II)-oxid war bei diesen Versuchen in wechselnden Anteilen zugegen; in einem Falle fehlte es nach dem Erhitzen auf 1000° völlig: hier waren mit sehr kräftigen Linien lediglich  $\beta$ -Mangan und die Phase A vertreten.

<sup>3)</sup> J. P. Bouchard und R. Fruchart, Bull. Soc. chim. France **31**, 1579 (1964).

Die Zersetzung von Rheniumcarbonyl führte nur zum Metall.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der chemischen Industrie* danken wir aufs beste für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

### Beschreibung der Versuche

Die Versuchstechnik wurde bereits früher beschrieben<sup>4)</sup>. Das angewandte Mangancarbonyl wurde durch wiederholte Vakuumsublimation gereinigt und scharf getrocknet; bei Verwendung von weniger reinem Mangancarbonyl waren die bei 350° erhaltenen Zersetzungsprodukte pyrophor.

#### Pulverdiagramme (CrK $\alpha$ -Strahlung)

| Phase A<br>(Mangancarbid) |                   | Phase D<br>(Mangancarbid)<br>tetrag. $a = 8.12 \text{ \AA}$ , $c = 9.22 \text{ \AA}$ |                   |       |     |
|---------------------------|-------------------|--|-------------------|-------|-----|
| $I/I_0$                   | $2\vartheta$ (mm) | $I/I_0$  | $2\vartheta$ (mm) |       | hkl |
|                           |                   |  | gef.              | ber.  |     |
| 1.0                       | 59.8              | 0.2  | 33.0              | 32.8  | 020 |
| 0.3                       | 81.1              | 0.2  | 37.0              | 36.8  | 120 |
| 0.5                       | 82.8              | 0.3  | 47.0              | 47.0  | 220 |
| 0.2                       | 103.5             | 0.05   | 50.1              | 50.1  | 030 |
| 0.4                       | 122.9             | 0.2  | 52.4              | 52.4  | 031 |
| 0.4                       | 137.0             | 0.1  | 55.9              | 56.0  | 222 |
|                           |                   | 0.1  | 69.0              | 69.0  | 322 |
|                           |                   | 0.1  | 76.3              | 76.1  | 042 |
|                           |                   | 0.3  | 78.3              | 78.4  | 142 |
|                           |                   | 0.1  | 96.7              | 96.8  | 052 |
|                           |                   | 0.1  | 105.5             | 105.7 | 026 |
|                           |                   | 0.1  | 113.4             | 113.4 | 444 |

| Sublimat C<br>kub. $a_0 = 7.00 \text{ \AA}$ |                   |       |     |
|---|-------------------|-------|-----|
| $I/I_0$                                     | $2\vartheta$ (mm) |       | hkl |
|   | gef.              | ber.  |     |
| 1.0   | 33.0              | 33.0  | 111 |
| 0.1   | 42.9              | 42.9  | 210 |
| 0.2   | 47.5              | 47.3  | 211 |
| 0.6   | 55.2              | 55.2  | 220 |
| 0.05  | 65.6              | 65.8  | 311 |
| 0.5   | 69.0              | 69.1  | 222 |
| 0.05  | 72.6              | 72.3  | 320 |
| 0.1   | 75.5              | 75.5  | 321 |
| 0.05  | 85.0              | 84.9  | 410 |
| 0.2   | 90.7              | 91.0  | 331 |
| 0.1   | 97.0              | 97.2  | 421 |
| 0.1   | 100.2             | 100.2 | 332 |
| 0.2   | 106.4             | 106.6 | 422 |

<sup>4)</sup> H. Lux und G. Illmann, Chem. Ber. **92**, 2364 (1959).