

DECOMPOSITION THERMIQUE DU DIMANGANESE DECACARBONYLE ET DU DIRHENIUM DECACARBONYLE

P. LEMOINE et M. GROSS

Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide, Strasbourg, France

(Reçu le 10 Août, 1972)

The thermal behaviours of dimanganese decacarbonyl and dirhenium decacarbonyl were studied by TG, DTG and DTA. The decomposition products in different media were identified by X ray diffraction. In an inert medium, no important difference is observed between the two compounds. In an oxidizing medium, the identified products at 350° are a mixture of MnO and γ -Mn₂O₃ for the manganese compound and ReO₃ for that of Re. The decomposition temperatures of these metal carbonyls are functions of the studied medium. According to studies of metal-metal bond dissociation energies, Mn₂(CO)₁₀ is less stable than Re₂(CO)₁₀.

I. Position du problème

— En phase solide la décomposition thermique du dimanganèse décacarbonyle pur n'a jusqu'à présent pas été étudiée. Certaines de ses propriétés physico-chimiques sont connues: il fond à 154–155° [1] et sa pression de vapeur varie avec la température selon la loi:

$$\log p = 9.225 - \frac{3262.6}{T} \text{ torr. entre } 102 \text{ et } 146^\circ .$$

Sa chaleur de vaporisation a été évaluée à 15 kcal/mole [1].

— En ce qui concerne le dirhénium décacarbonyle, Ginzburg [2], a entrepris dans le but de déposer du rhénium sur du tungstène par métallisation en phase vapeur, montre une courbe d'ATD comportant deux pics, l'un à 90.2–91.8°, non identifié, l'autre à 155.0–161.1°, attribué à la fusion du composé. On trouve dans ce travail certaines données physico-chimiques sur Re₂(CO)₁₀ qui complètent celles avancées par Hieber [3]: De 78° à 135.5°, la pression de vapeur de Re₂(CO)₁₀ peut être représentée [2] par l'équation suivante:

$$\log p = 10.68 - \frac{4152}{T} \text{ torr.}$$

La chaleur latente de vaporisation est évaluée à 19.0 kcal/mole [2]. Une étude récente [20] donne les fonctions thermodynamiques des deux composés.

– En solution, un important travail [4–7] a été réalisé pour étudier, entre 130 et 150° et en ampoules scellées, la cinétique de décomposition de $Mn_2(CO)_{10}$ et de $Re_2(CO)_{10}$ dissous dans la décaline, respectivement sous argon, à l'air, sous oxygène et sous monoxyde de carbone. Les auteurs [4] proposent pour ces réactions de décomposition un schéma général supposant l'existence d'un produit intermédiaire de décomposition: $(CO)_5M - CO - M(CO)_4$. Les auteurs constatent que la vitesse de décomposition du métal carbonyle en solution est plus lente en milieu désoxygéné (sous argon), qu'en présence d'air ou d'oxygène.

Nous avons entrepris cette étude afin d'établir les mécanismes de transformation et de préciser la nature des produits obtenus dans la décomposition thermique de $Re_2(CO)_{10}$ et $Mn_2(CO)_{10}$ cristallisés.

II. Dispositifs expérimentaux et techniques opératoires

Nous avons utilisé:

– l'analyse thermogravimétrique (courbes normale et dérivée), – l'analyse thermique différentielle, – la diffraction des rayons X.

L'appareillage d'analyse thermogravimétrique et d'analyse thermique différentielle était de marque SETARAM.

– En analyse thermique différentielle, le composé chimique de référence était dans tous les cas l'alumine anhydre.

– L'appareillage d'ATD et ATG pouvait fonctionner en atmosphère contrôlée par balayage très lent de gaz, ou sous vide primaire.

– $Re_2(CO)_{10}$ et $Mn_2(CO)_{10}$ utilisés étaient des produits commerciaux ALFA INORGANICS, utilisés tels quels après comparaison de leurs spectres de diffraction des rayons X et d'absorption infrarouge avec les données de la littérature [8–12].

III. Résultats

1. Résultats obtenus en atmosphère d'azote ou d'argon U

En atmosphère inerte, les enregistrements de $Mn_2(CO)_{10}$ et $Re_2(CO)_{10}$ ont été réalisés sous $p = 1$ atmosphère.

a) Décomposition thermique de $Mn_2(CO)_{10}$

La fig. 1 représente les enregistrements obtenus avec 51 mg de $Mn_2(CO)_{10}$ sous azote U* (vitesse de chauffe 200°/h). Sur la courbe ATD, on observe deux pics

* Qualité U de l'azote = teneur en eau ≤ 5 parties par million en volume et teneur en oxygène ≤ 5 parties par million en volume.

endothermiques, respectivement à 64–65° et à 154–155°. La courbe présente une discontinuité nette à 210°. Sur les courbes TG et TGD, on observe de 25° à 100° environ une perte de poids très faible et régulière (environ 3% du poids initial) qui ne s'accélère que vers 100° pour augmenter alors rapidement avec la température. La vitesse de perte de poids s'annule à 154°–155° (courbe TGD),

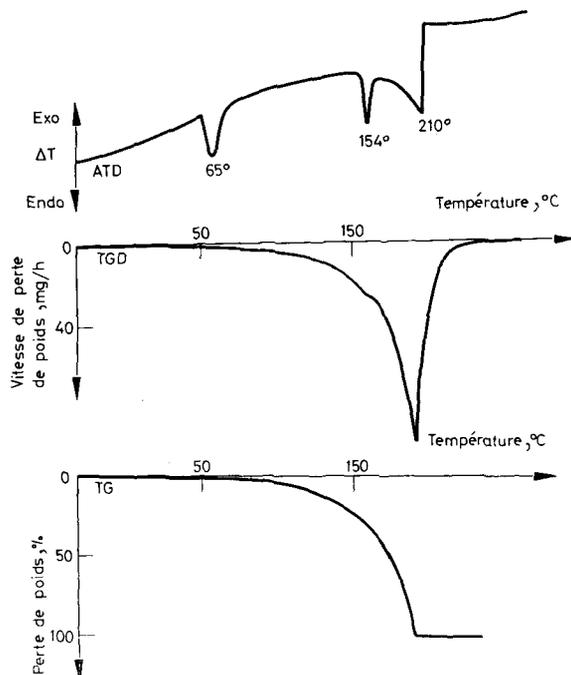


Fig. 1. Décomposition thermique de $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$: prise d'essai 51 mg, atmosphère: azote U

puis augmente encore jusqu'à 210°. La perte de poids est totale à cette température. A l'issue de l'expérience, on retrouve sur les parties les plus froides, extérieures au four de la thermobalance, une poudre cristallisée que la diffraction des rayons X permet d'identifier comme $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$.

Nous avons montré [19] que le pic ATD à 64–65° correspondait à un changement réversible de structure. D'autre part, en accord avec Ginzburg [2], nous constatons que le pic ATD à 154–155° correspond à la fusion du composé.

Nous attribuons la perte de poids observée avant 155° à l'augmentation de la tension de vapeur de $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ avec la température.

En effet, si nous utilisons l'équation $\log_{10} P_{(\text{mmHg})} = 9.225 - \frac{3262.6}{T}$ pour calculer dans ce domaine de température la variation de tension de vapeur, puis le nombre de moles de $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ vaporisées correspondantes, la concordance de

ces résultats avec la perte de poids mesurée est bonne et permet d'attribuer la perte de poids observée avant 155° à la variation de tension de vapeur du produit: pour une perte de poids mesurée égale à 4.12×10^{-6} mole de $\text{Mn}_2\text{CO}_{10}$, le calcul permet de prévoir la valeur 4.2×10^{-6} mole.

Dans cette série d'expériences, l'absence d'effets thermiques autres que ceux dus aux changements d'état physique ou de structure nous permet de considérer $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ comme stable jusqu'à 210° , sous azote U .

β) Décomposition thermique de $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$

La fig. 2 représente les enregistrements obtenus avec 38 mg de $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ sous azote U (vitesse de chauffe $200^{\circ}/\text{h}$). La courbe ATD présente deux pics endothermiques respectivement à 92° et à 170° . Nous avons montré [16] que le pic apparaissant à 92° correspond à un changement réversible de structure; le pic appa-

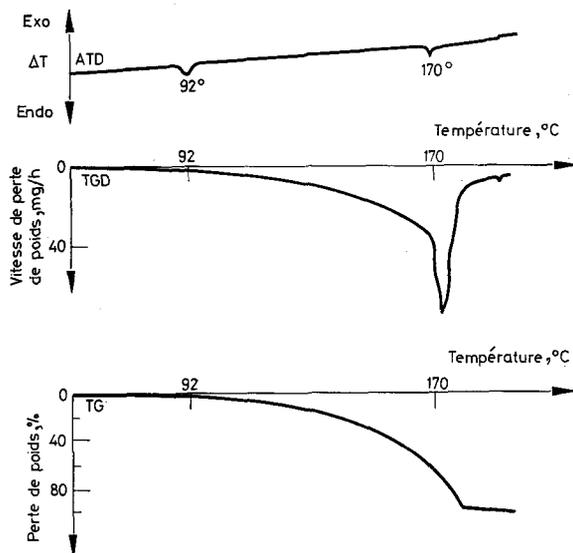


Fig. 2. Décomposition thermique de $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$: prise d'essai 38 mg, atmosphère: azote U

raissant à 170° correspond à la fusion du composé. On observe, comme pour le manganèse carbonyle, une perte de poids qui ne devient importante que vers 120° et qui correspond à la sublimation de $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$. La vitesse de perte de poids, nulle à 170° (TGD), augmente jusqu'à 180° : à cette température, la perte de poids est totale.

Les comportements thermiques des composés du rhénium et du manganèse sont donc comparables en atmosphère d'azote. Remarquons que les températures correspondant au changement de structure et à la fusion sont plus élevées pour

$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ que pour $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, résultat en accord avec les données bibliographiques sur les énergies de liaison [13, 14].

Lorsque la thermolyse des deux métaux carbonyles est poursuivie jusqu'à 400° sous azote U dans une enceinte fermée, nous avons mis en évidence par diffraction des rayons X, l'obtention à ces températures des métaux manganèse et rhénium.

2. Résultats obtenus en atmosphère oxydante: air et oxygène sous la pression d'atmosphère

α) Décomposition thermique du dimanganèse décacarbonyle à l'air

La fig. 3 présente des enregistrements réalisés sur 41 mg de $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, à l'air et à 200°/h. Sur la courbe ATD, on note tout d'abord, à 64–65°, la présence du pic endothermique connu. Entre 25° et 80°, la perte de poids est très faible (courbe TG).

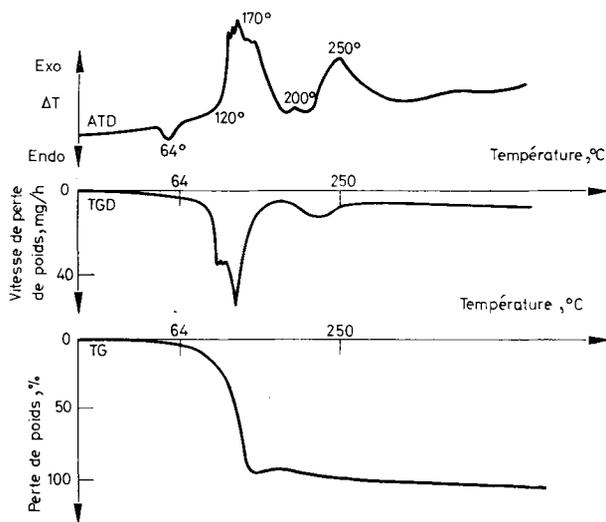


Fig. 3. Décomposition thermique de $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$: prise d'essai 41 mg, atmosphère: air

— Au-delà de 80°, s'amorce une perte de poids qui s'accélère lorsque la température augmente (courbe TGD).

— Vers 120°, la courbe ATD présente une série de pics exothermiques. Les transformations correspondantes ne sont pas réversibles, ce que confirment les diagrammes de rayons X enregistrés sur les produits obtenus après chauffage à 125°, 150° et 190°. Ces clichés présentent tous les raies de diffraction de $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ et de MnO mal cristallisés.

— La perte de poids observée entre 120° et 170° correspond à 90% du poids

initial. Sur cet intervalle de température, la vitesse de perte de poids n'est pas constante et la courbe TGD présente au moins deux maximums.

– Au-delà de 170° la courbe ATD présente encore deux pics exothermiques étalés respectivement à 195° et à 250°.

– La poudre $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ chauffée à l'air au-delà de 700° présente les raies de diffraction de $\alpha\text{Mn}_2\text{O}_3$ et au-delà de 1000° celles de Mn_3O_4 , ce qui nous a permis d'affirmer qu'à basse température, nous obtenons $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ et non Mn_3O_4 , dont les clichés de poudre sont identiques.

Le degré de cristallisation des produits de la thermolyse dépend également des conditions expérimentales, dont la vitesse de chauffe et la disposition de l'échantillon soumis à la chauffe. Ainsi sur le diagramme de rayons X enregistré dans une chambre à une programmation linéaire de température, à 20°/h on observe au-delà de 120° la disparition de toutes les raies de diffraction : le produit devient amorphe. Les raies de $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ et de MnO n'apparaissent distinctement que vers 250°. Sur ce diagramme on note la transformation, vers 550°, de $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ en $\alpha\text{Mn}_2\text{O}_3$.

β) Décomposition du dirhénium décacarbonyle à l'air

La fig. 4 représente les enregistrements obtenus à 200°/h de 84mg de $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ à l'air sous $p = 1$ atmosphère. Jusqu'à 190°, ce diagramme représente le même aspect que celui obtenu en atmosphère d'azote tant pour la courbe ATD que pour

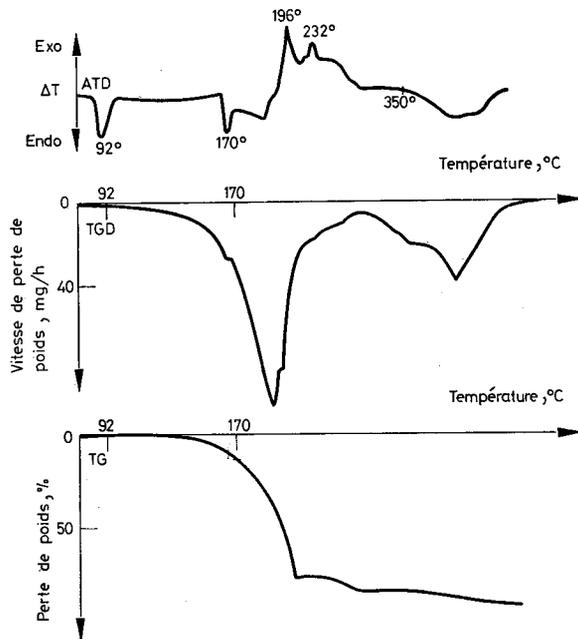


Fig. 4. Décomposition thermique de $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$: prise d'essai 84 mg, atmosphère: air

les courbes TG et TGD. Vers 200°, alors que 90% du poids initial a été perdu, on note sur la courbe ATD l'apparition de pics exothermiques irréversibles. Le cliché de diffraction X d'une poudre de $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ chauffée jusqu'à cette température ne présente plus les raies de départ. Les pics exothermiques observés sur la courbe ATD, correspondent, selon nous, à l'oxydation du rhénium formé lors de la décomposition du carbonyle. Nous avons en effet identifié au cours d'un travail antérieur [15] les oxydes Re_2O_7 , ReO_2 et ReO_3 . Nous attribuons le dernier pic endothermique très étalé, apparaissant au-delà de 350°, à la sublimation du trioxyde de rhénium.

γ) Décomposition du dimanganèse décacarbonyle sous oxygène

La fig. 5 présente les enregistrements effectués sur 54 mg de $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ chauffé à 200°/h et sous courant d'oxygène sec (débit 500 cm³ par minute). On observe sur la courbe ATD l'apparition à 64° du pic endothermique correspondant au

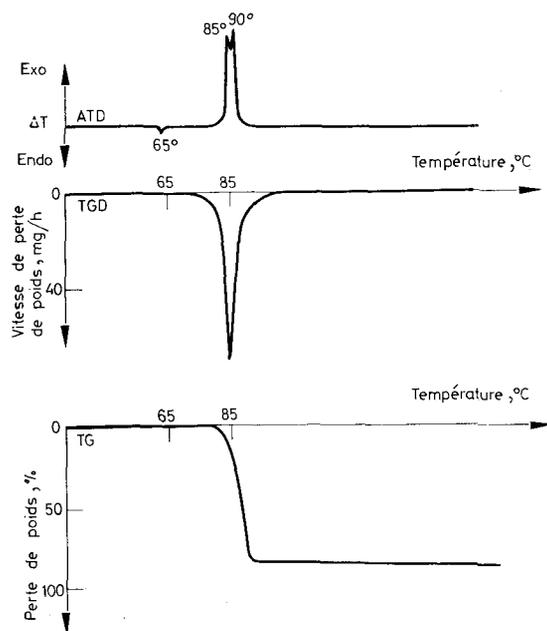


Fig. 5. Décomposition thermique de $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$: prise d'essai 54 mg, atmosphère oxygène sec

changement de structure [19]. A 85° s'amorce une perte de poids rapide alors que la courbe ATD présente une large déviation exothermique dans laquelle on distingue au moins deux pics. A partir de 100°, alors que la perte de poids atteint 74% du poids initial la courbe ATD ainsi que les courbes TG et TGD ne présentent

plus d'accident. La température d'apparition des pics exothermiques qui était 120° à l'air est ici 85° dans les mêmes conditions expérimentales. Les clichés de diffraction des rayons X, réalisés sur le produit de ce traitement jusqu'à 100° , montrent, comme en α) les raies de $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ et celles de MnO .

δ) Décomposition sous oxygène du dirhénium décacarbonyle

La fig. 6 représente les courbes obtenues sur 80 mg de $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ sous courant d'oxygène ($500 \text{ cm}^3/\text{min}$) et à $200^{\circ}/\text{h}$. La courbe ATD présente le même aspect

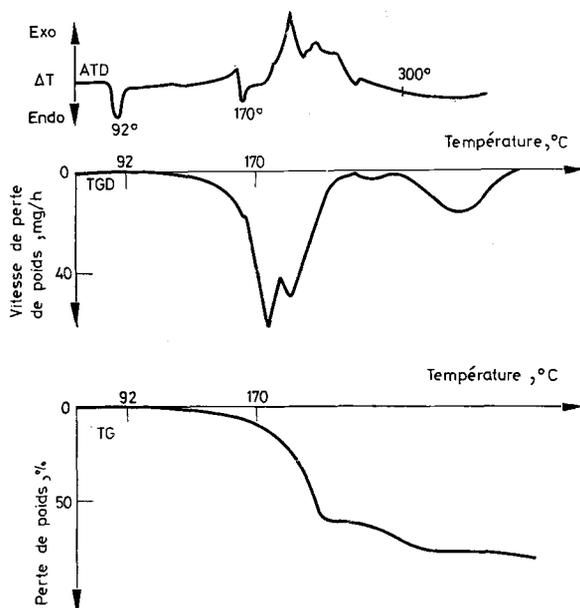


Fig. 6. Décomposition thermique de $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$: prise d'essai 80 mg, atmosphère oxygène sec

que celle obtenue à l'air (fig. 4). En outre, nous avons vérifié que les produits de la décomposition sont dans ces conditions identiques à ceux obtenus à l'air: ReO_2 , ReO_3 et Re_2O_7 .

Remarque

Au cours du chauffage des métaux carbonyles dans chacune des atmosphères étudiées, nous nous rendons compte d'une vaporisation partielle de ceux-ci dès le début de la chauffe. L'expérience montre, dans tous les cas, qu'une condensation des vapeurs a lieu, notamment sur la partie supérieure de la canne supportant les creusets, ce qui exclut la possibilité d'une exploitation quantitative des courbes TG pour l'analyse des produits de décomposition.

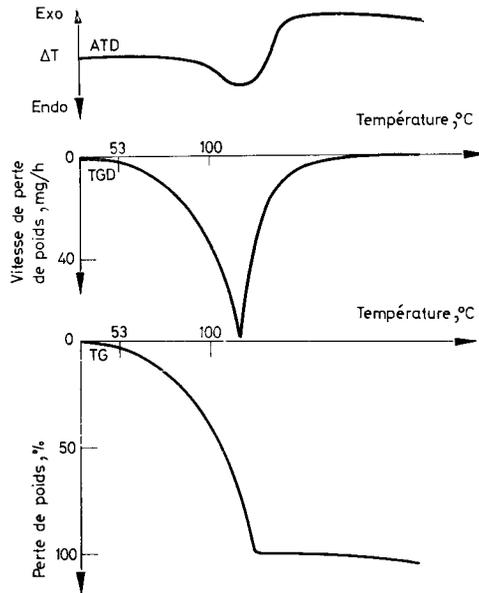


Fig. 7. Décomposition thermique de $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. prise d'essai 60 mg, atmosphère: 10^{-1} torr

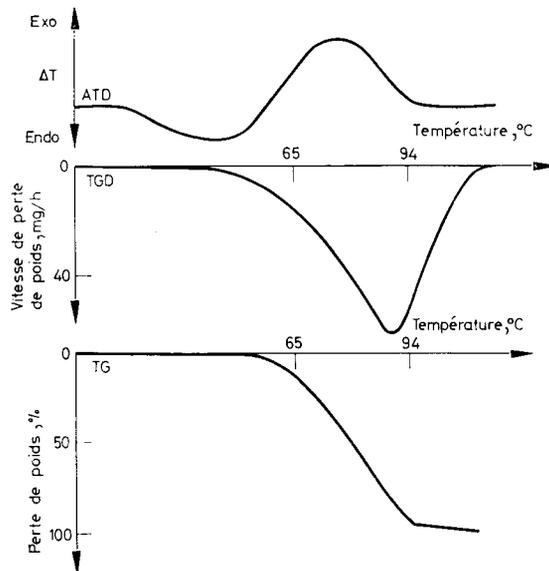


Fig. 8. Décomposition thermique de $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$: prise d'essai 69 mg, atmosphère: $5 \cdot 10^{-1}$ torr

3. Résultats obtenus à l'air sous pression réduite

Les enregistrements représentés fig. 7 et 8, relatifs respectivement à 60 mg de $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ sous 10^{-1} torr, et à 69 mg de $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ sous 5×10^{-3} torr, montrent que ces métaux carbonyles se subliment totalement (perte de poids totale sur la courbe TG) avant de changer de structure, de fondre ou de se décomposer. On retrouve ces composés sous forme cristallisée sur les parties froides du montage, à l'issue du chauffage.

IV. Discussion de résultats

Les tableaux résument les résultats obtenus dans les diverses atmosphères. On constate que le comportement de $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ diffère de celui de $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, notamment en atmosphère oxydante: le premier se décompose avant de fondre (à 120° à l'air) alors que le second ne se décompose à l'air qu'après la fusion (200°). Ces températures de décomposition confirment que le composé du manganèse est moins stable que celui du rhénium. De plus, les produits de décomposition des deux composés ne correspondent pas aux mêmes degrés d'oxydation: en atmosphère oxydante, nous obtenons, dans les mêmes conditions, tout au plus le degré d'oxydation +3 pour le manganèse contrairement au rhénium pour lequel nous avons mis en évidence le degré d'oxydation +7. Ces résultats peuvent trouver une explication dans les valeurs des enthalpies libres de formation des oxydes obtenus, compte tenu du passage, lors de la décomposition, par l'étape métallique, et bien que l'on ne possède pas d'informations sur la cinétique de formation de ces oxydes.

Rhénium

Pour les trois oxydes du rhénium dont nous avons signalé la présence, J. Foster [17] propose les enthalpies libres de formation suivantes, à 400°K :

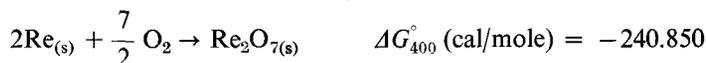
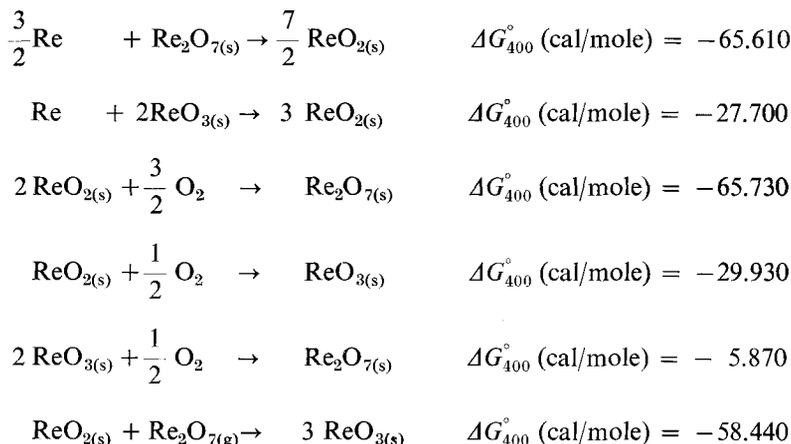


Tableau I
Récapitulatif de la thermolyse de $Mn_2(CO)_{10}$

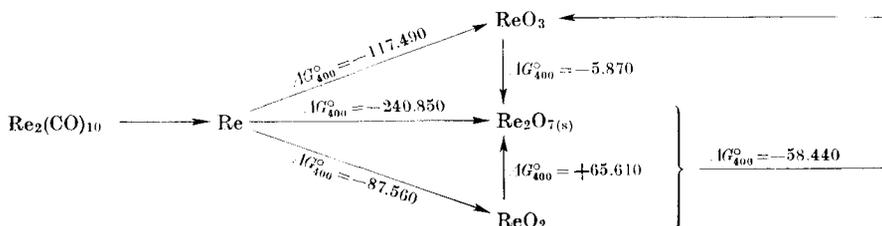
Température	$25 < t < 64^\circ$	$64^\circ - 65^\circ$	$65^\circ < t < 154^\circ$	$154^\circ - 155^\circ$	$155^\circ \text{ à } 210^\circ$	210°
Azote	Sublimation légère	Changement réversible de structure	Sublimation s'accéléralant avec la température	Fusion	Perte de poids	Perte totale de poids
Température	$25 < t < 64^\circ$	$64^\circ - 65^\circ$	$64^\circ \text{ à } 80^\circ$	$80^\circ \text{ à } 120^\circ$	120°	$t < 1000^\circ$
Air	Sublimation légère	Changement réversible de structure	Sublimation légère	Sublimation importante	Décomposition obtenition de $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$	Mn_3O_4
Température	$25 < t < 64^\circ$	$64^\circ - 65^\circ$	$65^\circ \text{ à } 85^\circ$	85°	100°	$t > 1000^\circ$
Oxygène	Sublimation légère	Changement réversible de structure	Sublimation légère	Décomposition	Obtention de $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$	$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ Mn_3O_4

Les réactions suivantes, dont les enthalpies libres sont calculées grâce à ces valeurs, sont aussi possibles du point de vue thermodynamique:



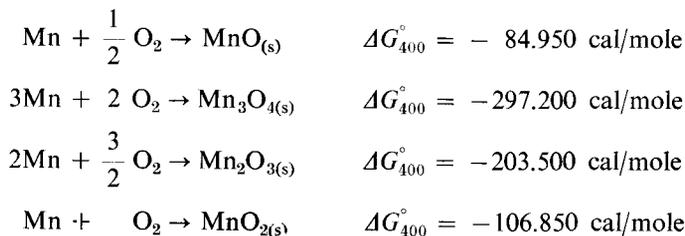
Dans ces valeurs d'enthalpies libres, les résultats obtenus en atmosphère oxydante, trouvent une confirmation. En outre, les oxydes obtenus présentent des différences notables de stabilité: ainsi Re_2O_7 , plus volatil que ReO_3 , n'est pas le produit final de la thermolyse du carbonyle, bien que la valeur de ΔG_{400}° correspondante soit la plus élevée.

Le schéma suivant rend compte des différentes possibilités.



Manganèse

Pour le manganèse, les enthalpies libres de formation des oxydes à partir du métal sont les suivantes à 400°K [18]:



Ces valeurs peuvent expliquer la formation observée de MnO et de Mn₂O₃ lors de la décomposition de Mn₂(CO)₁₀.

D'autre part, les travaux antérieurs de Haines et Poe [6, 7] tendant à montrer que la température de décomposition des métaux carbonyles est fonction de l'atmosphère où elle s'opère sont bien vérifiés ici. En particulier nous avons vu que Mn₂(CO)₁₀ se décompose à partir de 85° sous oxygène, à partir de 120° à l'air, et seulement à partir de 250° dans une atmosphère de monoxyde de carbone [4].

Cette influence du milieu gazeux ambiant est beaucoup moins notable pour Re₂(CO)₁₀: ce dernier est plus stable que Mn₂(CO)₁₀.

La différence des résultats obtenus sur Re₂(CO)₁₀ et Mn₂(CO)₁₀ s'explique bien par les résultats de la spectrographie de masse [13, 14]. Selon Svec et Junk [13], en effet, l'énergie de dissociation de la liaison métal—métal:



vaut $\Delta H_{(ev)}$ = 0.94 pour M₂ = Mn₂
 1.83 pour M₂ = Tc₂
 1.98 pour M₂ = Re₂
 2.36 pour M₂ = ReMn

ce qui est en bon accord avec notre observation expérimentale de la faible stabilité du manganèse carbonyle par rapport au rhénium carbonyle.

Bibliographie

1. I. WENDER and P. PINO, Organic syntheses via metal carbonyls, Volume 1, page 39 Interscience Publishing, 1968.
2. A. A. GINZBURG, Zh. Prikl. Khim., 34 (1961) 2569.
3. W. HIEBER et H. FUCHS, Z. Anorg. Allgem. Chem., 248 (1941) 256.
4. L. I. B. HAINES and A. J. POE, J. Chem. Soc., A (1969) 2826.
5. D. HOPGOOD and A. J. POE, Chem. Comm., (1966) 831.
6. L. I. B. HAINES and A. J. POE, Chem. Comm., (1968) 964.
7. L. I. B. HAINES and A. J. POE, J. Chem. Soc., A (1968) 421.
8. F. A. COTTON, LIEHR and WILKINSON, J. Inorg. Nucl. Chem., 2 (1956) 141.
9. L. F. DAHL and R. E. RUNDLE, Acta Cryst., 16 (1963) 419.
10. L. F. DAHL, E. ISHISHI and R. E. RUNDLE, J. Chem. Phys., 26 (1957) 1750
11. I. J. HYAMS, D. JONES and E. R. LIPPINCOTT, J. Chem. Soc., A (1967) 1987.
12. C. O. QUICKSALL and T. G. SPIRO, Inorg. Chem., 8 (1969) 2363.
13. H. J. SVEC and G. A. JUNK, J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 2836. J. Chem. Soc., A (1970) 2102.
14. D. R. BIDINOSTI and D. S. MC INTYRE, Chem. Comm., (1966) 555. Can. J. Chem., 48 (1970) 593.
15. P. LEMOINE, J. BRENET, M. GROSS, Compt. Rend., Ser. C, 274 (1972) 1.
16. P. LEMOINE, M. GROSS, J. BOISSIER, J. Chem. Soc., 15 (1972) 1626.
17. J. FOSTER, Thesis, The Ohio State University, 1964.
18. A. D. MAH, Bureau of Mines Washington, 1960.
19. M. GROSS, P. LEMOINE, Bull. Soc. Chim. France 12 (1972) 4461.
20. A. K. BAEV, V. V. DEM'YANCHUK, G. MIRZOEV, G. I. NOVIKOV, N. E. KOLOBOVA, Zh. Fiz. Khim., 45 (1971) 1368.

RÉSUMÉ — Nous présentons les résultats de la décomposition thermique du dimanganèse et du dirhénium déca-carbonyle étudiée par TG directe et dérivée et par AGD. L'identification des produits de la thermolyse à différentes températures et atmosphères a été effectuée par diffraction des rayons X.

— En atmosphère inerte, le comportement de $Mn_2(CO)_{10}$ diffère peu de celui de $Re_2(CO)_{10}$, le premier étant moins stable que le second.

— En atmosphère oxydante, nous avons observé une différence de comportement entre $Mn_2(CO)_{10}$ et $Re_2(CO)_{10}$. Les produits identifiés de la thermolyse à 350° sont respectivement MnO mélangé à $\gamma-Mn_2O_3$ pour le premier, et ReO_3 pour le second. La température de décomposition des métaux carbonylés étudiés change avec la nature du gaz ambiant. La stabilité relative des deux composés dans les différentes atmosphères étudiées est comparée.

ZUSAMMENFASSUNG — Die Ergebnisse der thermischen Zersetzung von Dimangan- und Dirhenium-Decacarbonyl, welche durch direkte und derivierte TG, sowie durch DTA erhalten wurden, werden beschrieben. Die Identifizierung der Produkte der Thermolyse bei verschiedenen Temperaturen und in verschiedenen Atmosphären wurde mittels Röntgendiffraktion durchgeführt.

In inerte Atmosphäre unterscheidet sich das Verhalten des $Mn_2(CO)_{10}$ wenig von dem des $Re_2(CO)_{10}$, ersteres ist weniger beständig als letzteres.

In oxydierender Atmosphäre wurde ein unterschiedliches Verhalten von $Mn_2(CO)_{10}$ und $Re_2(CO)_{10}$ beobachtet. Die identifizierten Produkte der thermischen Zersetzung bei 350° sind bei der ersten Verbindung MnO gemischt mit $\gamma-Mn_2O_3$ und bei der zweiten ReO_3 . Die Zersetzungstemperatur der untersuchten Carbonylmetalle ändert sich je nach Beschaffenheit der Gasatmosphäre. Die relative Beständigkeit der beiden Verbindungen in den verschiedenen Atmosphären wird verglichen.

Резюме — Методами ТГ, ДТГ, ДТА. исследовано термическое поведение декакарбониллов двух-марганца и двух-рения. Продукты распада идентифицированы в различных средах методом дифракции рентгеновской лучей. В инертной среде наблюдается незначительная разница между двумя соединениями. Найдено, что в окисляющем веществе идентифицированные продукты при 350° смесь MnO и $\gamma-Mn_2O_3$ в случае соединения марганца и ReO_3 если соединение рения просуществует. Температура распада этих карбониллов металлов является функцией изученных веществ. Соответственно изучению энергии диссоциации связи металл-металл, $Mn_2(CO)_{10}$ является менее стабильным чем $Re_2(CO)_{10}$.