

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 8

АВГУСТ — 1977 г.

ТОМ XLVI

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.11

ТЕРМОХИМИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

В. И. Тельной, И. Б. Рабинович

Приведены и обсуждены экспериментальные значения энталпии образования карбонильных, циклопентадиенильных, ареновых и алкилоксисоединений переходных металлов, причем указаны методы определения этой величины. Рассмотрены рассчитанные по энталпии образования средние энергии диссоциации связей, образуемых металлами в указанных соединениях. Изложены закономерности в изменении энергии диссоциации связей в зависимости от природы лиганда и положения металла в периодической системе. Все приведенные термохимические величины пересчитаны с учетом современных значений исходных данных.

Библиография — 112 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1337
II. Карбонильные соединения	1339
III. Циклопентадиенильные соединения	1348
IV. Ареновые соединения	1354
V. Алкилоксисоединения	1358
VI. Заключение	1361

I. ВВЕДЕНИЕ

Органические соединения переходных металлов приобрели важное прикладное значение. Можно, например, указать, на промышленное получение ряда чистых металлов из их карбонилов, получение металлокисных пленок из алкилоксисоединений металлов, применение органических соединений переходных элементов в качестве катализаторов, антидетонаторов и для других целей. С другой стороны, большой интерес исследователей к этим соединениям обусловлен особенностями их структуры и реакций и специфической природы π -связи, образуемой переходными металлами с органическими лигандами.

Хотя систематическое изучение свойств органических соединений переходных металлов началось сравнительно недавно, а именно, после открытия ферроцена в 1951 г., сейчас выполнено очень большое число как экспериментальных, так и теоретических работ по изучению молекулярной структуры и природы химических связей указанных веществ, по разработке методов синтеза новых классов таких соединений и вы-

яснению механизма их реакций. Несправимо меньше выполнено работ по исследованию термодинамических параметров рассматриваемых соединений. Все же и по этим вопросам имеется уже существенный материал, который, однако опубликован в различных научных журналах и не обобщен. В то же время соответствующие данные необходимы для технологических расчетов процессов с участием указанных веществ; эти данные важны также для теории химической связи и теории гетерогенного катализа. В частности, для расчета энталпии реакций нужны данные об энталпии образования реагентов. Те же данные необходимы для вычисления энергии диссоциации химических связей. Ввиду этого в данном обзоре рассмотрен имеющийся в литературе материал об энталпии образования органических соединений переходных металлов.

Энталпию образования (ΔH_f^0) органического соединения (энталпию реакции получения его из простых веществ в фазовых состояниях, стабильных при заданных условиях) обычно вычисляют из энталпии сгорания (ΔH_c^0) его:

$$\Delta H_i^0(\text{ОС}) = \sum_i v_i \Delta H_f^0(i) - \Delta H_c^0(\text{ОС}),$$

где ОС — исследуемое органическое соединение, $\Delta H_f^0(i)$ — энталпия образования продукта сгорания i (табличная величина), v_i — его стехиометрический коэффициент в уравнении сгорания ОС. Аналогичным образом энталпию образования исследуемого вещества можно вычислить по измеренной величине энталпии любой другой реакции с его участием и известным значениям ΔH_f^0 всех других реагентов.

Многие из опубликованных величин энталпии образования органических соединений переходных металлов получены расчетом из экспериментальных значений их энталпии сгорания. При определении энталпии сгорания таких соединений в калориметрической бомбе экспериментатор, как правило, сталкивается с рядом методических трудностей, осложняющих получение надежных результатов. Часто имеют место: а) сложность очистки исследуемых соединений; б) быстрая окисляемость их (иногда самовозгорание) на воздухе; в) взрывообразный характер сгорания соединений в бомбе; г) возможность образования продуктов неполного сгорания; д) возможность реакций между продуктами сгорания; е) сложность анализа продуктов сгорания.

В случае кристаллических металлоорганических соединений, которые легко окисляются, возникают серьезные трудности, связанные с предотвращением их окисления до момента поджигания. Применение стеклянных или полимерных ампул, широко используемых при изучении жидких веществ, редко приводит к успеху ввиду разбрасывания кристаллов вещества в объеме бомбы из-за чрезвычайно быстрого сгорания. Поэтому иногда навеску вещества в спрессованном или порошкообразном виде помещают в расплавленный парафин и, после затвердевания последнего, сжигают ее вместе с парафином. Это, с одной стороны, защищает вещество от окисления в предварительной стадии опыта, а с другой — способствует более полному сгоранию. Недостатком такого способа предохранения вещества от преждевременного окисления является необходимость учета довольно большой поправки на энталпию сгорания парафина.

Гуд и сотр.¹ определили энталпию образования $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ методом сожжения во вращающейся бомбе. В этом методе предусматривается

растворение продуктов сгорания в бомбе для достижения определенного конечного состояния реагирующей системы. Необходимость подбора соответствующего растворителя в каждом конкретном случае, появление новых источников ошибок и трудоемкость выполнения ряда операций препятствует широкому распространению указанного метода.

Для калориметрического исследования карбонилов рекомендуют² реакции их термического разложения (на металл и окись углерода), а также реакции их высокотемпературного иодирования.

Ниже при обсуждении литературных данных указан метод получения их и обращено внимание на преодоление методических трудностей в соответствующих исследованиях. Приведены и обсуждены экспериментальные значения ΔH_c^0 , по которым рассчитаны величины ΔH_f^0 . Приводимые в обзоре значения средней энергии диссоциации (\bar{D}) связей M—L в соединениях ML_n рассчитаны как 1/n-ная доля энталпии атомизации (ΔH_{at}^0) данного соединения в газообразном состоянии, которая выражается уравнением

$$\Delta H_{at}^0(ML_n, \text{г}) = \Delta H_f^0(\text{M, г}) + n\Delta H_f^0(\text{L, г}) - \Delta H_f^0(ML_n, \text{г}).$$

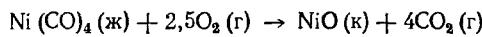
Способы расчета величин \bar{D} в соединениях RML описаны при рассмотрении конкретных соединений.

В настоящем обзоре для величин энталпии сгорания или энталпии других реакций (ΔH_r^0) приведена точность, указанная в оригинальных работах. Значения энталпии образования и средней энергии диссоциации связей пересчитаны нами с учетом современных значений энталпии образования атомов и веществ. Вычисление энергии диссоциации связей металл — лиганд в циклопентадиенильных соединениях осложняется отсутствием в настоящее время надежно установленного значения энталпии образования циклопентадиенильного радикала. Так, в³ приведено для этой величины значение $45,4 \pm 10$ ккал/моль; в^{4,5} — около 50 ккал/моль; в работах⁶⁻⁸ приведены соответственно значения: $63, 53 \pm 12$ и 47 ± 4 ккал/моль. В качестве условного значения мы приняли $\Delta H_f^0(\text{C}_5\text{H}_5, \text{г}) = 50$ ккал/моль. Значения энталпии образования других веществ, использованные авторами в термохимических расчетах, указаны в табл. 1. Рассмотренные в обзоре величины выражены в термохимических калориях (1 кал = 4,184 Дж) и отнесены к стандартному давлению (на что всюду указывает верхний индекс «0») и стандартной температуре 298,15 К. Указания в скобках: «к», «ж», «г», «р» у химических формул обозначают соответственно кристаллическое, жидкое, газообразное состояние веществ и раствор.

II. КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. Тетракарбонилникель

Энталпия сгорания $\text{Ni}(\text{CO})_4$ определена в работах²¹⁻²³. Наиболее обоснованные результаты приведены в²³, авторы которой большое внимание уделили анализу продуктов сгорания. В продуктах сгорания они определяли CO , NiO и Ni . Было установлено, что кроме NiO , в твердых продуктах реакции в значительном количестве (9—21%) присутствует металлический никель. После введения поправки на неполное окисление никеля, для процесса



получено $\Delta H_c^0 = -282,2 \pm 0,5$ ккал/моль, откуда $\Delta H_f^0[\text{Ni}(\text{CO})_4, \text{ж}] = -151,3 \pm 0,5$ ккал/моль.

ТАБЛИЦА 1

Энталпии образования, использованные в расчетах

Вещество *	ΔH_f^0 , ккал/моль	Ссылка	Вещество *	ΔH_f^0 , ккал/моль	Ссылка
$\text{Br}_2(n\text{CCl}_4)$ (p)	$0,71 \pm 0,02$	9	$\text{H-C}_5\text{H}_1\text{O}$ (г)	$-23,5 \pm 2,0$	12
Cl (г)	$28,993 \pm 0,006$	9	$\text{tprem-C}_5\text{H}_1\text{O}$ (г)	$-29,0 \pm 2,0$	12
$\text{Cl}_2(n\text{CCl}_4)$ (p)	$-4,6 \pm 0,1$	9	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (ж)	$-66,20$	11
CO (г)	$-26,416 \pm 0,031$	9	$\text{H-C}_3\text{H}_1\text{OH}$ (ж)	$-72,79$	11
CO_2 (г)	$-94,052 \pm 0,011$	9	$\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (ж)	$-76,04$	11
CH_3 (г)	$34,0 \pm 1,0$	9	$\text{H-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (ж)	$-77,87$	11
C_6H_5 (г)	$77,7 \pm 2,0$	10	$\text{изо-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (ж)	$-79,73$	11
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ (г)	45 ± 1	10	$\text{etop-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (ж)	$-81,90$	11
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (г)	$11,95 \pm 0,15$	11	$\text{tprem-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (ж)	$-85,87$	11
C_6H_8 (г)	$19,82 \pm 0,12$	11	$\text{H-C}_5\text{H}_1\text{OH}$ (ж)	$-85,55$	11
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (г)	$12,39 \pm 0,16$	11	$\text{tprem-C}_5\text{H}_1\text{OH}$ (ж)	$-90,71$	11
$1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ (г)	$-3,84 \pm 0,34$	11	Co (г)	$102,4 \pm 1,0$	9
$1,2,4\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ (г)	$-3,33 \pm 0,27$	11	CoCl_2 (к)	$-74,1 \pm 0,5$	9
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$ (г)	$7,12 \pm 0,20$	11	CoBr_2 (к)	$-51,55 \pm 0,50$	9
$\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (г)	$-4,53 \pm 0,5$	11	CoO (к)	$-57,1 \pm 0,3$	9
$\text{C}_6\text{H}_5\text{изо-C}_3\text{H}_7$ (г)	$0,94 \pm 0,26$	11	Co_3O_4 (к)	-212 ± 2	9
$\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{изо-C}_3\text{H}_7)_2$ (г)	-17 ± 1	13	Cr (г)	$95,0 \pm 1,0$	9
цикло- C_8H_8 (г)	$43,47$	11	CrCl_2 (к)	$-94,5 \pm 1,0$	9
CH_3O (г)	$2,0 \pm 2,0$	9	CrI_2 (к)	$-37,5 \pm 1,5$	9
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ (г)	$-6,0 \pm 1,0$	9	Cr_2O_3 (к)	$-272,6 \pm 0,4$	9
$\text{H-C}_3\text{H}_7\text{O}$ (г)	$-11,2 \pm 2,0$	10	Fe (г)	$98,7 \pm 0,3$	9
$\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{O}$ (г)	$-12,6 \pm 2,0$	10	FeI_2 (к)	$-27,8 \pm 2,0$	9
$\text{H-C}_4\text{H}_9\text{O}$ (г)	-17 ± 2	10	Fe_2O_3 (к)	$-196,5 \pm 1,0$	9
$\text{изо-C}_4\text{H}_9\text{O}$ (г)	-18 ± 2	10	Fe_3O_4 (к)	$-267,0 \pm 0,5$	9
$\text{etop-C}_4\text{H}_9\text{O}$ (г)	-20 ± 2	10	H (г)	$52,098 \pm 0,006$	9
$\text{tprem-C}_4\text{H}_9\text{O}$ (г)	-23 ± 2	10	HCl (г)	$-21,94 \pm 0,08$	9
HCl (200 H_2O) (п)	$-39,63 \pm 0,02$	9	HCl (51,3 H_2O) (п)	$-39,42 \pm 0,02$	9
HCl (400 H_2O) (п)	$-39,70 \pm 0,02$	9	Os (г)	$188,9 \pm 1,5$	9
Hf (г)	$148,2 \pm 1,0$	9	Pr (г)	$89,1 \pm 0,3$	14
HfCl_4 (г)	$-210,46 \pm 0,58$	9	Pr_6O_{11} (к)	$-1365,6$	16
HfCl_4 (к)	$-236,7 \pm 0,3$	9	Pt (г)	$135,3 \pm 0,5$	9
HfO_2 (к)	$-267,1 \pm 0,5$	9	Re (г)	$185,4 \pm 1,5$	9
HNO_3 (16 H_2O) (п)	$-49,37 \pm 0,12$	9	HReO_4 (20 H_2O) (п)	-191 ± 1	9
H_2O (ж)	$-68,3149 \pm 0,0096$	9	Rh (г)	$133,0 \pm 0,5$	9
I (г)	$25,52 \pm 0,01$	9	Ru (г)	$157,0 \pm 1,5$	9
I_2 (г)	$14,92 \pm 0,02$	9	Sc (г)	$91,0 \pm 0,2$	14
Ir (г)	$160,0 \pm 1,5$	9	Sc_2O_3 (к)	$-456,4 \pm 0,5$	17
La (г)	$103,0 \pm 0,1$	14	Ta (г)	$187,9 \pm 1,0$	9
La_2O_3 (к)	-458	15	Ta_2O_5 (к)	$-489,3 \pm 0,4$	9
Mn (г)	$68,0 \pm 0,5$	9	Ti (г)	$113,2 \pm 1,0$	9
MnI_2 (к)	$-63,6 \pm 1,0$	9	TiCl_4 (г)	$-182,4 \pm 0,7$	9
MnO (к)	$-92,0 \pm 0,1$	9	TiCl_4 (ж)	$-192,2 \pm 0,9$	9
MnO_2 (к)	$-124,6 \pm 0,2$	9	TiO_2 (к)	$-225,6 \pm 0,2$	9
Mn_2O_3 (к)	$-228,9 \pm 0,2$	9	Tm (г)	$59,1 \pm 0,2$	14
Mn_3O_4 (к)	$-331,6 \pm 0,2$	9	Tm_2O_3 (к)	$-451,4 \pm 1,4$	18
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (10, 3 H_2O) (п)	$-148,8 \pm 0,2$	9	V (г)	$123,0 \pm 1,0$	9
Mo (г)	$156,9 \pm 0,7$	9	V_2O_5 (к)	$-371,0 \pm 2,3$	9
MoCl_6 (г)	-405 ± 10	9	W (г)	$304,8 \pm 1,0$	9
MoO_3 (к)	$-178,1 \pm 0,1$	9	WC_{16} (г)	$-419,1 \pm 0,5$	9
Nb (г)	$172,7 \pm 1,0$	9	WO_3 (г)	$-201,4 \pm 0,2$	9
Nb_2O_5 (к)	$-453,6 \pm 0,4$	9	Y (г)	$101,5 \pm 0,2$	14
Ni (г)	$102,5 \pm 0,5$	9	Y_2O_3 (к)	$-455,4 \pm 0,5$	19
NiC (к)	$-57,3 \pm 0,1$	9	Yb (г)	$36,3 \pm 0,1$	14
			Yb_2O_3 (к)	$-433,7 \pm 0,5$	20
			Zr (г)	$143,4 \pm 1,5$	9
			ZrCl_4 (г)	$-207,77 \pm 0,35$	9
			ZrCl_4 (к)	$-234,47 \pm 0,28$	9
			ZrO_2 (к)	$-263,0 \pm 0,2$	9

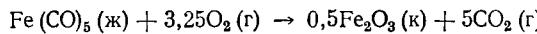
* Здесь и далее: г — газообразное, ж — жидкое, к — кристаллическое состояния; р — раствор.

Энталпия образования тетракарбонила никеля вычислена также по данным о равновесии реакции получения газообразного $\text{Ni}(\text{CO})_4$ из металлического никеля и газообразной окиси углерода²⁴⁻²⁶. Результаты²⁴⁻²⁶ критически рассмотрены в^{23, 27, 28}. Для энталпии образования $\text{Ni}(\text{CO})_4$ в жидком состоянии авторы работы²⁸ предлагают значение -149 ± 2 ккал/моль. Скиннер²⁹, исходя из результатов²³⁻²⁸, рекомендует величину $\Delta H_f^\circ[\text{Ni}(\text{CO})_4, \text{ж}] = -150,4 \pm 1,5$ ккал/моль. Из этой величины и энталпии парообразования $\Delta H_v^\circ[\text{Ni}(\text{CO})_4] = 6,6 \pm 0,3$ ккал/моль получаем $\Delta H_f^\circ[\text{Ni}(\text{CO})_4, \text{г}] = -143,8 \pm 1,5$ ккал/моль и $\bar{D}(\text{Ni}-\text{CO}) = 35,2 \pm 0,4$ ккал/моль. Многие карбонилы в газовой фазе частично ассоциированы³⁰. Однако, ввиду сравнительно небольшой прочности этих ассоциатов, расчет величин $\bar{D}(\text{M}-\text{CO})$ без учета ассоциации существенно не искажает результатов.

Средняя энергия диссоциации связи $\text{Ni}-\text{CO}$ определена также методом электронного удара^{31, 32}. По разности потенциала появления иона Ni^+ в процессе $\text{Ni}(\text{CO})_4 + e \rightarrow \text{Ni}^+ + 4 \text{CO} + 2e$ и первого потенциала ионизации никеля, для величины \bar{D} в работе³¹ получено значение $39,3 \pm 1,0$, а в³²: 43 ± 1 ккал/моль. Более высокое значение $\bar{D}(\text{Ni}-\text{CO})$, чем калориметрический результат, авторы^{31, 32} объясняют наличием избыточной энергии в масс-спектрометрических продуктах распада исходного соединения.

2. Пентакарбонилжелезо

Энталпия сгорания $\text{Fe}(\text{CO})_5$ приведена в ранних работах^{33, 34}. Ввиду отсутствия подробного описания экспериментов, результаты этих работ нельзя считать достаточно обоснованными. Измерение энталпии сгорания с тщательным анализом продуктов сгорания выполнено в³⁵. После каждого опыта авторы анализировали газообразные продукты сгорания на CO_2 , а твердые — на присутствие металлического железа и окислов FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 . Установлено, что большая часть железа (72–96%) окисляется до Fe_2O_3 . После учета поправки на неполное окисление углерода и железа для реакции



получено $\Delta H_c^\circ = -385,9 \pm 1,7$ ккал/моль, что соответствует $\Delta H_f^\circ[\text{Fe}(\text{CO})_5, \text{ж}] = -182,6 \pm 1,8$ ккал/моль. Используя приведенную в работе³⁶ величину $\Delta H_v^\circ = 9,6 \pm 0,3$ ккал/моль, получаем $\Delta H_f^\circ[\text{Fe}(\text{CO})_5, \text{г}] = -173,0 \pm 1,8$ ккал/моль и $\bar{D}(\text{Fe}-\text{CO}) = 28,1 \pm 0,4$ ккал/моль. Методом электронного удара найдено³¹ значение $\bar{D}(\text{Fe}-\text{CO}) = 33$ ккал/моль. Интересно, что отрыв первой группы CO от молекулы $\text{Fe}(\text{CO})_5$ требует значительно меньшей энергии. Так, масс-спектрометрически получено³⁷ $D[\text{Fe}(\text{CO})_4-\text{CO}] \approx 16$ ккал/моль.

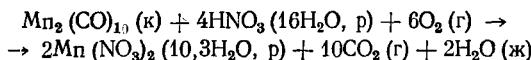
3. Нонакарбонилдижелезо и додекакарбонилтрижелезо

Скиннер и сотр.³⁸ изучили реакцию термического разложения $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ при 553–573 К и реакцию иодирования его при 524–573 К. Полученные результаты позволили установить, что энталпия процесса $\text{Fe}_2(\text{CO})_9(\text{к}) \rightarrow 2\text{Fe}(\text{к}) + 9\text{CO}(\text{г})$, протекающего при стандартной температуре, составляет 99 ± 3 ккал/моль. Это соответствует $\Delta H_f^\circ[\text{Fe}_2(\text{CO})_9, \text{к}] = -337 \pm 3$ ккал/моль. Изучение термического разложения и иодирования $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ проведено³⁸ в интервале 494–544 К. После приведения результатов к 298,15 К для процесса $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}(\text{к}) \rightarrow 3\text{Fe}(\text{к}) + 12\text{CO}(\text{г})$ получено $\Delta H_f^\circ = 125 \pm 4$ ккал/моль, что соответствует $\Delta H_f^\circ[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}, \text{к}] = -442 \pm 4$ ккал/моль.

Энталпии сублимации рассматриваемых соединений оценены³⁸ как 18 ± 5 для нонакарбонила и 23 ± 5 ккал/моль для додекацарбонила. С учетом этих величин получаем $\Delta H_f^\circ[\text{Fe}_2(\text{CO})_9, \text{г}] = -319 \pm 6$ и $\Delta H_f^\circ[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}, \text{г}] = -419 \pm 7$ ккал/моль.

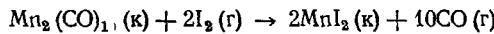
4. Декакарбонилдимарганец и декакарбонилдирений

Гуд и сотр.¹ определили энталпию образования $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ методом сожжения во вращающейся бомбе. В качестве растворителя продуктов сгорания использован водный раствор азотной кислоты и перекиси водорода. Для реакции



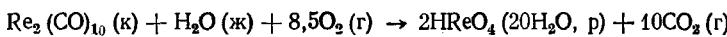
они получили $\Delta H_c^\circ = -777,0 \pm 0,8$ ккал/моль, откуда нашли $\Delta H_f^\circ[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}, \text{к}] = -400,5 \pm 1,0$ ккал/моль.

Недавно² измерили в микрокалориметре Кальве энталпию иодирования $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. При этом для процесса



получено $\Delta H_f^\circ = -12,6 \pm 1,5$ ккал/моль, что соответствует $\Delta H_f^\circ[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}, \text{к}] = -408,6 \pm 1,5$ ккал/моль.

Энталпия образования декакарбонилдирения определена в работах³⁹ и³⁸. Авторы³⁹ измерили энталпию сгорания $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ в стационарной калориметрической бомбе. Для реакции



они получили $\Delta H_c^\circ = -857,9 \pm 0,6$ ккал/моль и $\Delta H_f^\circ[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}, \text{к}] = -396,3 \pm 2,1$ ккал/моль. В работе³⁸ измерена энталпия термического разложения и высокотемпературного иодирования того же соединения, причем для процесса $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}(\text{к}) \rightarrow 2\text{Re}(\text{к}) + 10\text{CO}(\text{г})$ в случае протекания его при стандартных условиях найдено $\Delta H_f^\circ = 131 \pm 5$ ккал/моль, что приводит к величине $\Delta H_f^\circ[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}, \text{к}] = -395 \pm 5$ ккал/моль. Таким образом, применение разных методов для определения энталпии образования как $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, так и $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, привело к согласующимся между собой результатам. Ввиду этого при термохимических расчетах мы использовали их усредненные значения (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2
Термохимические параметры декакарбонилов димарганца и дирения
(ккал/моль)

Соединение	$-\Delta H_f^\circ(\text{к})$	ΔH_s°	$\Delta H_f^\circ(\text{г})$	$\bar{D}(\text{M}-\text{CO})$
$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	$-404,6 \pm 2,0$	$19,2 \pm 0,5$	$-385,4 \pm 2,0$	$23,6 \pm 0,4$
$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$	$-395,6 \pm 2,0$	$22,3 \pm 0,1$	$-373,3 \pm 2,0$	$43,5 \pm 0,5$

Указанные в табл. 2 величины энталпий сублимации (ΔH_s°) подробно обсуждены в работе⁴⁰.

При расчете $\bar{D}(\text{M}-\text{CO})$ использованы масс-спектрометрические данные: $D[(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{Mn}(\text{CO})_5] = 21 \pm 3$ ⁴¹ и $D[(\text{CO})_5\text{Re}-\text{Re}(\text{CO})_5] = 44,7$ ккал/моль⁴². Обращает на себя внимание то, что $\bar{D}(\text{Re}-\text{CO})$ почти в два раза больше $\bar{D}(\text{Mn}-\text{CO})$.

5. Пентакарбонилы марганца и рения

Энталпии высокотемпературного иодирования некоторых метил- и галогенсодержащих пентакарбонилов марганца и рения измерены Скиннером и сотр.⁴⁰ Вычисленные по полученным результатам энталпии образования приведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3
Термохимические параметры пентакарбонилов марганца
и рения (ккал/моль)

Соединение	$-\Delta H_f^0$ (к)	ΔH_s^0	$-\Delta H_f^0$ (г)	\bar{D} (M—CH ₃)
CH ₃ Mn(CO) ₅	189,8±2,2	15,0±0,5	174,8±2,3	26,7±3,2
ClMn(CO) ₅	244,2±3	—	—	—
BrMn(CO) ₅	231,8±2	—	—	—
CH ₃ Re(CO) ₅	198,8±2,2	16,0±0,5	182,8±2,3	53,1±3,8

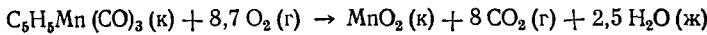
Энталпии сублимации пентакарбонилов метилмарганца и метилрения вычислены по экспериментально измеренной^{43, 44} температурной зависимости давления их пара. Величины \bar{D} (M—CH₃), рассчитаны по формуле

$$\bar{D}(\text{M—CH}_3) = \Delta H_f^0(\text{M, г}) + \Delta H_f^0(\text{CH}_3, \text{ г}) + 5\Delta H_f^0(\text{CO, г}) - \\ - \Delta H_f^0[\text{CH}_3\text{M(CO)}_5, \text{ г}] - 5\bar{D}(\text{M—CO}).$$

При этом принято, что $\bar{D}(\text{M—CO})$ в рассматриваемых соединениях и в соответствующих соединениях M₂(CO)₁₀ одинакова по величине. Как видно из табл. 3, величина $\bar{D}(\text{Re—CH}_3)$ в два раза больше величины $\bar{D}(\text{Mn—CH}_3)$, т. е. имеет место то же соотношение энергии диссоциации связей M—CH₃, которое найдено выше для связей M—CO в карбонилах рения и марганца.

6. Трикарбонилцикlopентадиенилмарганец

В работе⁴⁵ для реакции



получено $\Delta H_c^0 = -918 \pm 2$ ккал/моль, причем авторы⁴⁵ отмечают возможность образования в их опытах продуктов неполного окисления. Энталпия сгорания того же соединения определена также в⁴⁶. Полноту сгорания авторы контролировали определением в продуктах сгорания MnO₂ и CO₂; по данным⁴⁶, марганец полностью окислялся до двуокиси. Найдено значение $\Delta H_c^0 = -922 \pm 2$ ккал/моль. Рекомендуем среднее значение результатов^{45, 46}: $\Delta H_c^0 = -920 \pm 2$ ккал/моль. По этой величине рассчитано $\Delta H_f^0[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)}_3, \text{k}] = -127,8 \pm 2$ ккал/моль. Используя³⁰ $\Delta H_f^0 = 12,5 \pm 0,8$ ккал/моль, имеем $\Delta H_f^0[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)}_3, \text{г}] = -115,3 \pm 2,1$ ккал/моль.

7. Гексакарбонилы хрома, молибдена и вольфрама

Термохимические свойства Cr(CO)₆, Mo(CO)₆ и W(CO)₆ впервые исследовали авторы работы⁴⁷, измерившие в стационарной калориметрической бомбе энталпии сгорания указанных веществ. Результаты⁴⁷

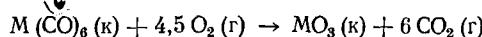
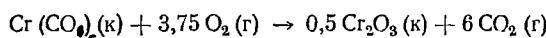
подробно обсуждены в ⁴⁸, авторы которой выполнили новое определение энталпии сгорания перечисленных выше карбонилов. Путем анализа твердых продуктов сгорания авторы ⁴⁸ нашли, что наряду с соответствующими окислами эти продукты содержали также некоторое количество неокислившегося металла. Поэтому при вычислении энталпии образования рассматриваемых соединений учитывались соответствующие поправки. Тщательная проверка результатов ^{47, 48} проведена недавно Скиннером и сотр. ⁴⁹⁻⁵¹, применившими кроме метода сожжения в стационарной бомбе развитые ими в применении к калориметрии методы высокотемпературного иодирования и термического разложения.

ТАБЛИЦА 4

Энталпии образования гексакарбонилов хрома, молибдена и вольфрама (ккал/моль)

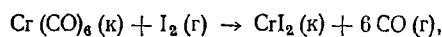
Соединение	$-\Delta H_f^0$ (к)	Метод определения	Ссылка
Cr(CO) ₆	249,3±0,5	сожжение, $\Delta H_c^0 = -451,3 \pm 0,5$	47
	257,5±0,5	сожжение, $\Delta H_c^0 = -443,1 \pm 0,5$	48
	234,3±1,8	иодирование, $\Delta H_r^0 = 23,4 \pm 1,0$	2
	234,7±0,6	сожжение, $\Delta H_c^0 = -465,9 \pm 0,5$	52
	238,9±4,5	сожжение, $\Delta H_c^0 = -461,8 \pm 4,0$	51
	233,8±0,5	разложение, $\Delta H_r^0 = 75,3 \pm 0,2$	51
Mo(CO) ₆	235,8±0,5	сожжение, $\Delta H_c^0 = -506,7 \pm 0,5$	47
	235,0±0,3	сожжение, $\Delta H_c^0 = -507,5 \pm 0,3$	48
	229,5±1,0	разложение, $\Delta H_r^0 = 71,0 \pm 1,0$	2
	236,8±1,0	сожжение, $\Delta H_c^0 = -505,7 \pm 0,9$	49
	236,4±0,4	разложение, $\Delta H_r^0 = 77,9 \pm 0,4$	49
W(CO) ₆	226,0±0,5	сожжение, $\Delta H_c^0 = -539,7 \pm 0,5$	47
	227,9±0,3	сожжение, $\Delta H_c^0 = -537,8 \pm 0,3$	48
	229,7±1,2	сожжение, $\Delta H_c^0 = -536,0 \pm 1,0$	50
	229,3±0,5	разложение, $\Delta H_r^0 = 70,8 \pm 0,4$	50

В табл. 4 приведены все имеющиеся в литературе экспериментальные значения энталпий образования гексакарбонильных соединений хрома, молибдена и вольфрама. Указанные в таблице величины энталпии сгорания относятся к реакциям:

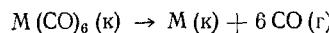


M — Mo или W.

Величина энталпии иодирования гексакарбонила хрома относится к процессу



а значения энталпии термического разложения соответствуют реакции



где M — Cr, Mo или W.

Как следует из табл. 4, величины энталпии образования гексакарбонила хрома, полученные в результате его иодирования², сожжения³² и разложения⁵¹, хорошо согласуются между собой. Ввиду этого для термохимических расчетов мы использовали их усредненное значение. Результаты^{47, 48} для $Cr(CO)_6$ следует считать ошибочными.

Для энталпии образования $Mo(CO)_6$ и $W(CO)_6$ наиболее точными являются данные Скиннера и сотр.^{49, 50}, так как ими для каждого из этих веществ двумя разными методами получены хорошо согласующиеся результаты.

ТАБЛИЦА 5

Рекомендованные термохимические параметры гексакарбонилов хрома, молибдена и вольфрама (ккал/моль)

Соединение	$-\Delta H_f^0$ (к)	ΔH_s^0	$-\Delta H_f^0$ (г)	\bar{D} (M—CO)
$Cr(CO)_6$	$234,3 \pm 0,4$	$17,1 \pm 0,1$	$217,2 \pm 0,4$	$25,6 \pm 0,1$
$Mo(CO)_6$	$236,6 \pm 0,2$	$17,6 \pm 0,2$	$219,0 \pm 0,3$	$36,2 \pm 0,1$
$W(CO)_6$	$229,5 \pm 0,7$	$18,3 \pm 0,3$	$211,2 \pm 0,8$	$42,9 \pm 0,2$

Указанные в табл. 5 энталпии сублимации рекомендованы в работе⁵³. В последнем столбце табл. 5 приведены величины \bar{D} (M—CO), рассчитанные нами по выбранным значениям $\Delta H_f^0[M(CO)_6, g]$. Как и для переходных металлов VII группы (табл. 2), величина \bar{D} (M—CO) значительно возрастает с увеличением атомного номера металла.

8. Арентрикарбонилы хрома

Скиннер и сотр.^{54, 55} методом высокотемпературной калориметрии изучили процессы термического разложения и иодирования ряда соединений типа $(Arene)Cr(CO)_3$. Вычисленные по полученным результатам стандартные энталпии образования указанных соединений вместе с измеренными⁵⁵ значениями энталпии сублимации приведены в табл. 6.

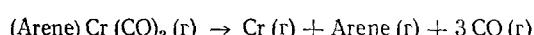
ТАБЛИЦА 6

Термохимические параметры арентрикарбонилов хрома (ккал/моль)

Соединение	$-\Delta H_f^0$ (к)	ΔH_s^0	$-\Delta H_f^0$ (г)	ΔH_r^0 *
$(C_6H_6)Cr(CO)_3$	106 ± 2	$21,8 \pm 1$	$84,2 \pm 2,2$	120 ± 3
$(C_6H_5CH_3)Cr(CO)_3$	114 ± 2	$22,6 \pm 1$	$91,4 \pm 2,2$	119 ± 3
$[1,3,5-C_6H_3(CH_3)_3]Cr(CO)_3$	$136,5 \pm 2$	$25,9 \pm 1$	$110,6 \pm 2,2$	$122,5 \pm 3$
$[C_6(CH_3)_6]Cr(CO)_3$	$166,5 \pm 3$	$29,5 \pm 1$	$137,0 \pm 3,2$	132 ± 4
$(C_6H_5Cl)Cr(CO)_3$	111 ± 5	$24,5 \pm 1$	$86,5 \pm 5,1$	115 ± 5
$(\text{цикло-}C_7H_8)Cr(CO)_3$	74 ± 3	$22,5 \pm 1$	$51,5 \pm 3,2$	111 ± 4

* Приведены значения энталпии разложения соединений на Cr и лиганды.

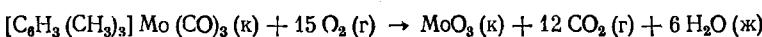
В последней графе табл. 6 указана энталпия процессов



Авторы⁵⁵ предположили, что энергия диссоциации связи Cr—CO во всех рассматриваемых соединениях хрома одинакова и составляет, как и в гексакарбониле хрома, 25,6 ккал/моль. В этом приближении они получили $\bar{D}(\text{Cr}—\text{циклогептатриен}) \approx \bar{D}(\text{Cr}—\text{хлорбензол}) < \bar{D}(\text{Cr}—\text{бензол}) \approx \bar{D}(\text{Cr}—\text{толуол}) \approx \bar{D}(\text{Cr}—\text{мезитилен}) < \bar{D}(\text{Cr}—\text{гексаметиленбензол})$. Отметим однако, что предположение о равенстве величин $\bar{D}(\text{Cr—CO})$ в указанных карбонилах требует экспериментального подтверждения.

9. Трикарбонилмезитиленмolibден

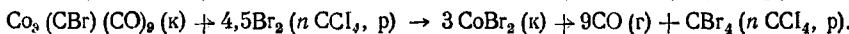
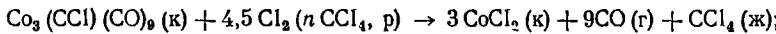
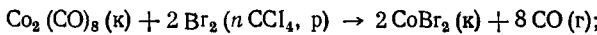
Авторы данного обзора по методике⁴⁶ определили энタルпию сгорания $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]\text{Mo}(\text{CO})_3$. Полноту сгорания контролировали определением в продуктах сгорания MoO_3 и CO_2 ; установлено отсутствие продуктов неполного сгорания. Для реакции



найдено $\Delta H_c^0 = -1598 \pm 1$ ккал/моль, что соответствует $\Delta H_f^0\{[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]\text{Mo}(\text{CO})_3, \text{k}\} = -119 \pm 1$ ккал/моль.

10. Карбонильные соединения кобальта

В работах^{56, 57} калориметрически определены энталпии реакций (ΔH_r^0):



Полученные значения ΔH_r^0 составляют соответственно: $-19,5 \pm 0,5$; $-107,5 \pm 1,6$; $-191,4 \pm 1,0$ ккал/моль. Скиннер и сотр.³⁸ методами термического разложения и высокотемпературного иодирования нашли, что энталпии процессов $\text{Co}_2(\text{CO})_8(\text{k}) \rightarrow 2 \text{Co}(\text{k}) + 8 \text{CO}(\text{r})$ и $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}(\text{k}) \rightarrow 4 \text{CO}(\text{k}) + 12 \text{CO}(\text{r})$, протекающих в стандартных условиях, составляют соответственно 87 ± 1 и 124 ± 4 ккал/моль.

ТАБЛИЦА 7
Термохимические параметры карбонилов кобальта (ккал/моль)

Соединение	$-\Delta H_f^0$ (к)	ΔH_s^0	$-\Delta H_f^0$ (г)
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	$297,4 \pm 1,0$	$15,6 \pm 0,8$	$281,5 \pm 1,3$
$\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$	441 ± 4	(23 ± 5)	418 ± 7
$\text{Co}_3(\text{CCl}_4)(\text{CO})_9$	$280,5 \pm 2,2$	$23,8 \pm 0,4$	$256,7 \pm 2,2$
$\text{Co}_3(\text{CBr})(\text{CO})_9$	$280,3 \pm 2,4$	$28,1 \pm 0,6$	$252,2 \pm 2,5$

Энталпии образования карбонилов кобальта, вычисленные по данным^{38, 56, 57}, приведены в табл. 7. Значение энталпии образования $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, найденное авторами^{56, 57} ($-298,3 \pm 1,2$ ккал/моль), согласуется с величиной -298 ± 2 ккал/моль, вычисленной в работе³⁸. Поэтому величина $\Delta H_f^0[\text{Co}_2(\text{CO})_8, \text{k}]$, приведенная в табл. 7, получена усреднением результатов^{38, 56, 57}.

Энталпия сублимации $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, приведенная в табл. 7, получена оценкой³⁸. Энталпии сублимации остальных соединений вычислены⁵⁷.

по температурной зависимости их давления пара, изученной эффузионным методом Кнудсена в интервале 288—318 К.

Используя масс-спектрометрическое значение $D[(\text{CO})_4\text{Co} - \text{Co}(\text{CO})_4] = 14,5 \pm 2,0$ ккал/моль и $\Delta H_f^\circ[\text{Co}_2(\text{CO})_8, \text{г}] = -281,5 \pm 1,3$ ккал/моль, вычисляем $\bar{D}(\text{Co}-\text{CO}) = 32,6 \pm 0,4$ ккал/моль.

11. Карбонильные соединения рутения, родия, осмия и ирида

Скиннер и сотр.^{38, 58} методами термического разложения и высокотемпературного иодирования определили энталпии образования многоядерных карбонилов Ru, Rh, Os и Ir. Полученные значения ΔH_f° вместе с оценочными значениями их энталпии сублимации приведены в табл. 8.

ТАБЛИЦА 8

Термохимические параметры карбонилов рутения, родия, осмия и ирида (ккал/моль)

Соединение	$-\Delta H_f^\circ$ (к)	ΔH_s°	$-\Delta H_f^\circ$ (г)
$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	459 \pm 5	(24 \pm 5)	435 \pm 7
$\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$	435 \pm 3	(24 \pm 5)	411 \pm 6
$\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$	578 \pm 4	(28 \pm 5)	550 \pm 6
$\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$	418 \pm 5	(25 \pm 5)	393 \pm 7
$\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$	435 \pm 4	(25 \pm 5)	410 \pm 7

Молекула многоядерных карбонилов в общем случае содержит три вида химических связей, образуемых металлами, а именно: концевую (терминальную) связь металл — CO, энергия разрыва которой обозначена авторами³⁸ символом \bar{T} ; связь металл — металл (символ \bar{M}) и мостиковая связь металл — CO (символ \bar{B}).

Ниже приведены значения энталпии процессов диссоциации $M_m(\text{CO})_n(\text{г}) \rightarrow mM(\text{г}) + n\text{CO}(\text{г})$, типы и число связей, разрывающихся при этих процессах:

Соединение	Энталпия диссоциации, ккал/моль	Число связей, разрывающихся при диссоциации
$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	281 \pm 6	$6\bar{T} + 6\bar{B} + \bar{M}$
$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	401 \pm 7	$10\bar{T} + 4\bar{B} + 3\bar{M}$
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	275 \pm 2	$6\bar{T} + 4\bar{B} + \bar{M}$
$\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$	511 \pm 7	$9\bar{T} + 6\bar{B} + 6\bar{M}$
$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	589 \pm 7	$12\bar{T} + 3\bar{M}$
$\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$	626 \pm 6	$9\bar{T} + 6\bar{B} + 6\bar{M}$
$\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$	925 \pm 7	$12\bar{T} + 8\bar{B} + 11\bar{M}$
$\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$	643 \pm 7	$12\bar{T} + 3\bar{M}$
$\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$	733 \pm 7	$12\bar{T} + 6\bar{M}$

В работах^{38, 58} значения \bar{T} , \bar{B} и \bar{M} вычислены следующим образом. Предположив, что каждая из величин \bar{T} , \bar{B} и \bar{M} в $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ и $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ имеет одно и то же значение, получаем для них $\bar{B} = 15,5$ ккал/моль и $\bar{M} = 19,3$ ккал/моль, а предполагая равенство энергий диссоциации соответствующих связей в $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ и $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, имеем для них $\bar{B} = 15,0$ ккал/моль и $\bar{M} = 22,0$ ккал/моль. Следовательно, для карбонилов железа и кобальта $\bar{M} \approx 0,68\bar{T}$ и $\bar{B} \approx 0,5\bar{T}$. Приняв такое же

распределение энергии по связям и в многоядерных карбонилах рутения, родия, осмия и иридия, авторы работы³⁸ вычислили для них следующие значения \bar{T} и \bar{M} :

Соединение	\bar{T} , ккал/моль	\bar{M} , ккал/моль
Ru ₉ (CO) ₁₂	42	29
Rh ₄ (CO) ₁₂	40	27
Rh ₈ (CO) ₁₆	40	27
Os ₃ (CO) ₁₂	46	31
Ir ₄ (CO) ₁₂	46	31

Следует отметить, что этот расчет имеет ориентировочный характер ввиду использования в нем оценочных значений энталпии сублимации, а также из-за предположения о постоянстве соотношения между значениями \bar{T} , \bar{B} и \bar{M} в карбонилах, существенно различающихся по своему составу и структуре.

III. ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. Дициклопентадиенилы 3d-элементов

Коттон и Уилкинсон⁴ вычислили энталпию образования кристаллического ферроцена по его энталпии сгорания, измеренной в стационарной калориметрической бомбе. Как установлено химическим анализом, твердым продуктом сгорания была смесь Fe₂O₃ и Fe₃O₄, что учитывали в расчетах. (Количество железа, окислившегося до Fe₂O₃, не превышало 18%). Получено значение $\Delta H_f^0[(C_5H_5)_2Fe, k] = 33,8 \pm 1,3$ ккал/моль. Те же авторы измерили энталпию сгорания дициклопентадиенила никеля⁵⁹. Химическим анализом найдено, что твердые продукты сгорания представляли смесь неокислившегося никеля и NiO, причем установлено, что количество никеля, окислившегося до NiO, не превышало 50%. Вычислено: $\Delta H_f^0[(C_5H_5)_2Ni, k] = 63,0 \pm 0,6$ ккал/моль.

Энталпии сгорания тех же соединений, а также дициклопентадиенилов ванадия, хрома, марганца и кобальта измерены в работах⁶⁰⁻⁶². Для энталпии образования кристаллических ферроцена и дициклопентадиенилникеля получены значения^{61, 62} $40,3 \pm 0,4$ и $68,2 \pm 0,4$ ккал/моль соответственно. Учитывая методические трудности термохимического изучения данного класса веществ, соответствие результатов^{4, 59, 61, 62} для (C₅H₅)₂Fe и (C₅H₅)₂Ni следует признать удовлетворительным. Ввиду этого в табл. 9 для этих соединений приведены усредненные результаты указанных работ.

ТАБЛИЦА 9

Термохимические параметры дициклопентадиенилов 3d-элементов (ккал/моль)

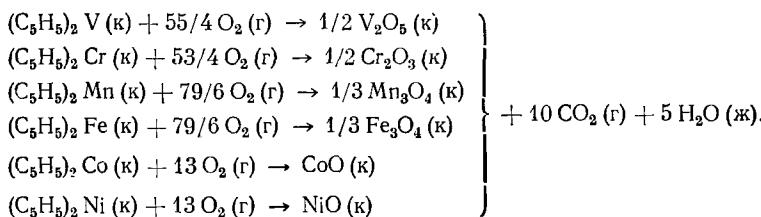
Соединение	$-\Delta H_c^0$ (к)	ΔH_f^0 (к)	ΔH_s^0	ΔH_f^0 (г)	\bar{D} (М—C ₅ H ₅)
(C ₅ H ₅) ₂ V	1502 \pm 2	34 \pm 2	14 \pm 1	48 \pm 2	88 \pm 1
(C ₅ H ₅) ₂ Cr	1461,0 \pm 0,5	42,6 \pm 0,5	16,7 \pm 0,4	59,3 \pm 0,6	67,8 \pm 0,6
(C ₅ H ₅) ₂ Mn	1440,7 \pm 0,5	48,1 \pm 0,5	18,1 \pm 0,4	66,2 \pm 0,6	50,9 \pm 0,4
(C ₅ H ₅) ₂ Fe	1408,1 \pm 1,0	37,0 \pm 1,0	17,5 \pm 0,2	54,5 \pm 1,0	72,6 \pm 0,6
(C ₅ H ₅) ₂ Co	1395,5 \pm 0,5	56,3 \pm 0,6	16,8 \pm 0,5	73,1 \pm 0,8	64,6 \pm 0,6
(C ₅ H ₅) ₂ Ni	1405,0 \pm 1,0	65,6 \pm 1,0	17,3 \pm 0,3	82,9 \pm 1,0	59,8 \pm 0,6

Для предотвращения окисления до момента поджигания и достижения полного сгорания авторы⁶⁰⁻⁶² помещали исследуемые вещества в условиях вакуума в расплавленный парафин определенной массы и,

после затвердевания последнего, вместе с ним использовали в опытах. Ввиду стабильности ферроцена, в ряде опытов это вещество поджигали в полиэтиленовых ампулах. Массу взятого для опыта металлоорганического вещества устанавливали путем определения количества углекислого газа в продуктах сгорания. Твердые продукты сгорания подвергали количественным рентгенофазовому и химическому анализам. В результате этих анализов для твердых продуктов сгорания установлен следующий состав:

Соединение	Продукты сгорания	Соединение	Продукты сгорания
$(C_5H_5)_2V$	VO_3 (10%) + V_2O_5	$(C_5H_5)_2Fe$	Fe_2O_3 (7—14%) + Fe_3O_4
$(C_5H_5)_2Cr$	Cr_2O_3 (100%)	$(C_5H_5)_2Co$	Co (7—25%) + CoO (54—71%) + Co_3O_4 (12—25%)
$(C_5H_5)_2Mn$	MnO (10—24%) + Mn_3O_4	$(C_5H_5)_2Ni$	Ni (16—50%) + NiO

Приведенные в табл. 9 энталпии сгорания отнесены к процессам:



Энталпии сублимации вычислены по данным^{60—65} о температурной зависимости давления пара. Указанные в табл. 9 средние энергии диссоциации связей $M—C_5H_5$, где $M—V$, Cr , Mn , Fe , Co или Ni , найдены по уравнению

$$\bar{D}(M—C_5H_5) = 1/2 \{ \Delta H_f^0(M, g) + 2\Delta H_f^0(C_5H_5, g) - \Delta H_f^0[(C_5H_5)_2M, g] \}.$$

Масс-спектрометрическое изучение рассматриваемых соединений привело к следующим значениям^{66, 67}:

Связь	$V—C_5H_5$	$Cr—C_5H_5$	$Mn—C_5H_5$	$Fe—C_5H_5$	$Co—C_5H_5$	$Ni—C_5H_5$
\bar{D} , ккал/моль	90; 91	90; 69	72	75; 72	78	69; 69

Таким образом, во всех случаях величины $\bar{D}(M—C_5H_5)$, полученные масс-спектрометрически, превышают соответствующие термохимические значения, что объясняется наличием трудно учитываемой избыточной энергии масс-спектрометрических продуктов распада исходных соединений.

2. Циклопентадиенильные соединения титана, циркония и гафния

Авторы данного обзора^{60, 68—70} измерили энталпии сгорания циклопентадиенилтитантрихлорида и ряда соединений типа $(C_5H_5)_2MR_2$, где $M—Ti$, Zr или Hf , а $R—Cl$, CH_3 , C_6H_5 , $C_6H_5CH_2$ или C_6H_5OCO . Во избежание взаимодействия продуктов сгорания с материалом применявшейся стационарной калориметрической бомбы, в опытах по сожжению хлорсодержащих веществ применялась бомба из специальной хромоникелевой стали. Превращение всего хлора хлорсодержащих веществ в HCl , необходимое для полной определенности расчетного термохимического уравнения, достигалось введением в объем бомбы соответ-

ствующего количества солянокислого гидразина. Водный раствор его помещали на стеклоткань, покрывающую внутреннюю поверхность бомбы. Массу взятого для сожжения вещества определяли по количеству углекислого газа, образующегося при его сгорании. Рентгенографически найдено, что при сгорании рассматриваемых соединений образуются кристаллические двуокиси соответствующих металлов. Химический анализ твердых продуктов сгорания показал отсутствие в них неокислившихся или неполностью окислившихся металлов.

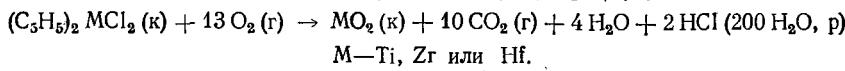
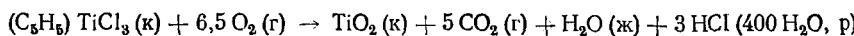
ТАБЛИЦА 10

Термохимические параметры циклопентадиенильных соединений титана циркония и гафния (ккал/моль)

Соединение	$-\Delta H_c^0$ (к)	ΔH_f^0 (к)	ΔH_s^0	ΔH_f^0 (г)	\bar{D} (M—C ₅ H ₅)	\bar{D} (M—R)
(C ₅ H ₅) ₂ TiCl ₃	737,8±1,6	-145,5±1,6	(25±2)	-120,5±3	62±3	—
(C ₅ H ₅) ₂ TiCl ₂	1427,2±1,8	-91,6±1,8	28,4±0,5	-63,2±1,8	64,3±1,0	—
(C ₅ H ₅) ₂ Ti(CH ₃) ₂	1914±2*	13±2	(19±1)	32±2	—	60±2
(C ₅ H ₅) ₂ Ti(CH ₂ C ₆ H ₅) ₂	3349,3±1,2	46,8±1,2	(20±2)	66,8±2	—	54±2
(C ₅ H ₅) ₂ Ti(OCOC ₆ H ₅) ₂	2935±3	-231±3	—	—	—	—
(C ₅ H ₅) ₂ ZrCl ₂	1427,5±0,7	-128,6±0,7	25,1±0,5	-103,5±0,9	85,7±1,0	—
(C ₅ H ₅) ₂ Zr(CH ₃) ₂	1927,6±0,5	-10,6±0,5	19,4±0,5	8,8±0,7	—	65,6±1,1
(C ₅ H ₅) ₂ Zr(C ₆ H ₅) ₂	3081,2±2,6	65,9±2,6	(22±1)	87,9±3	—	69,8±2,0
(C ₅ H ₅) ₂ HCl ₂	1432,0±0,6	-128,1±0,6	25,5±0,5	-102,8±0,8	85,8±0,6	—

* Величина, исправленная авторами **.

Приведенные в табл. 10 величины ΔH_c^0 алкил- или арилсодержащих соединений относятся к процессам их окисления до MO₂ (к), CO₂ (г) и H₂O (ж). В случаях хлорсодержащих соединений сгорание соответствовало уравнениям:



Значения энталпии сублимации (табл. 10), заключенные в скобки, получены оценкой по значениям той же величины для веществ, близких к рассматриваемым по составу и структуре. Для остальных соединений величины ΔH_s^0 рассчитаны по температурной зависимости давления их пара, измеренной энфузационным методом Кнудсена.

В ⁷¹ для энталпии сгорания (C₅H₅)₂TiCl₂ и (C₅H₅)₂ZrCl₂ получили соответственно значения -1366 ± 5 и -1398 ± 5 ккал/моль. Однако эти результаты мы считаем ошибочными ввиду того, что авторы ⁷¹ неточно определяли состав продуктов сгорания.

Указанные в последних графах табл. 10 энергии диссоциации некоторых связей вычислены по уравнениям:

$$\begin{aligned} \bar{D}(M-C_5H_5) &= 1/2 \{ \Delta H_f^0(M, g) + 2\Delta H_f^0(C_5H_5, g) + 2\Delta H_f^0(Cl, g) - \\ &\quad - \Delta H_f^0[(C_5H_5)_2MCl_2, g] - 2\bar{D}(M-Cl) \}; \\ \bar{D}(M-R) &= 1/2 \{ \Delta H_f^0(M, g) + 2\Delta H_f^0(C_5H_5, g) + 2\Delta H_f^0(R, g) - \\ &\quad - \Delta H_f^0[(C_5H_5)_2MR_2, g] - 2\bar{D}(M-C_5H_5) \}. \end{aligned}$$

При расчете величины $\bar{D}(M-C_5H_5)$ принято, что энергии диссоциации связей M—Cl в (C₅H₅)₂MCl₂ и в тетрахлоридах соответствующих металлов приблизительно одинаковы. Этому предположению соответ-

ствует то, что в пределах ошибок измерения одинакова длина связей $\text{Ti}-\text{Cl}$ в $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ ($2,24 \pm 0,01 \text{ \AA}$)⁷² и в TiCl_4 ($2,21 \pm 0,03 \text{ \AA}$)⁷³, а также длина связей $\text{Zr}-\text{Cl}$ в $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$ ($2,31 \pm 0,01 \text{ \AA}$)⁷⁴ и в ZrCl_4 ($2,33 \pm 0,05 \text{ \AA}$)⁷³. Значения энергии диссоциации связей $\text{M}-\text{Cl}$ в MCl_4 вычислены по данным табл. 1. При этом получено: $\bar{D}(\text{Ti}-\text{Cl}) = 102,9 \pm 0,3$; $\bar{D}(\text{Zr}-\text{Cl}) = 116,8 \pm 0,4$ и $\bar{D}(\text{Hf}-\text{Cl}) = 118,6 \pm 0,3 \text{ ккал/моль}$.

Характерно, что вычисленная аналогичным способом величина $\bar{D}(\text{Ti}-\text{C}_5\text{H}_5)$ в $\text{C}_5\text{H}_5\text{TiCl}_3$ близка к значению энергии диссоциации той же связи в $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ (см. табл. 10). Это согласуется с результатами структурных измерений, согласно которым расстояния между атомом титана и каждым из атомов углерода в $\text{C}_5\text{H}_5\text{TiCl}_3$ и $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ практически одинаковы⁷⁵.

Так как погрешность принятого значения $\Delta H_f^0(\text{C}_5\text{H}_5, \text{г}) = -50 \text{ ккал/моль}$ неизвестна (см. главу I), то она не включена в приведенную в табл. 10 погрешность определения $\bar{D}(\text{M}-\text{C}_5\text{H}_5)$.

Авторы⁶⁰ изучили термохимию соединения, имеющего брутто-формулу $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$, причем предполагали для него мономерную ферроценоподобную структуру. Однако недавно установлено⁷⁶, что это соединение имеет более сложное строение. Поэтому величина $\bar{D}(\text{Ti}-\text{C}_5\text{H}_5) = -108 \text{ ккал/моль}$, приведенная нами ранее^{60, 77}, не является средней энергией диссоциации связи титан-цикlopентадиенил, а представляет собой суммарную энталпию нескольких процессов.

При вычислении $\bar{D}(\text{M}-\text{R})$ предположено постоянство энергии диссоциации связей $\text{M}-\text{C}_5\text{H}_5$ в соответствующих соединениях $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MCl}_2$ и $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MR}_2$. Следует заметить, что недостаточная надежность значения $\Delta H_f^0(\text{C}_5\text{H}_5, \text{г})$ не отражается на точности рассчитанных значений $\bar{D}(\text{M}-\text{R})$.

Из приведенных результатов ясно, что $\bar{D}(\text{Zr}-\text{C}_5\text{H}_5)$ и $\bar{D}(\text{Hf}-\text{C}_5\text{H}_5)$ близки между собой и на 21 ккал/моль превышают величину $\bar{D}(\text{Ti}-\text{C}_5\text{H}_5)$. Это, как и обсужденные выше соотношения величин $\bar{D}(\text{M}-\text{CO})$ для переходных металлов (табл. 2-5), соответствует установленной авторами закономерности⁷⁸, согласно которой вдоль одной и той же подгруппы переходных элементов энергия диссоциации образуемых ими связей с одинаковым лигандом (атомом) увеличивается с ростом атомной массы элемента.

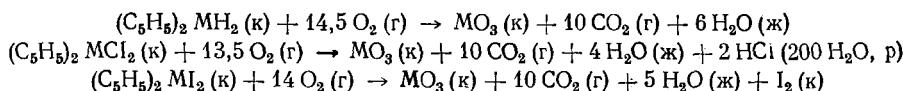
Средняя энергия диссоциации связи $\text{Zr}-\text{C}_6\text{H}_5$ на $4,2 \text{ ккал/моль}$ больше, чем $\bar{D}(\text{Zr}-\text{CH}_3)$. Интересно, что и в случаях соединений не-переходных металлов⁷⁹ средняя энергия диссоциации связи металла с фенильным радикалом всегда превышает энергию диссоциации его связи с метильным радикалом на величину того же порядка, что и найденная для циркония.

В работе⁶⁸ измерена энталпия сгорания $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \Delta H_c^0 = -2995 \pm 3 \text{ ккал/моль}$. Однако вычисление по ней энергии диссоциации связи $\text{Ti}-\text{C}_6\text{H}_5$ приводит к аномально высокой величине. Ввиду этого значение $\Delta H_c^0[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_2, \text{к}]$, приведенное в⁶⁸, следует рассматривать как предварительное.

3. Цикlopентадиенильные соединения молибдена и вольфрама

Авторы данного обзора^{69, 80}, используя калориметр со стационарной бомбой, измерили энталпии сгорания соединений $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MX}_2$, где $\text{M} = \text{Mo}$ или W , а $\text{X} = \text{H}$, Cl или I . Сожжение хлорсодержащих веществ проводили в бомбе, стенки которой предохраняли от взаимодействия с продуктами сгорания при помощи плотно вставленного в нее tantalо-

вого стакана. Внутренняя поверхность стакана была покрыта стеклотканью, пропитанной 10 мл воды, которая содержала 0,05 *масс. %* перекиси водорода (для обеспечения полного превращения хлора в HCl). Во всех опытах масса соляной кислоты, найденная в продуктах сгорания, с точностью, равной точности ее определения, совпадала с рассчитанной по массе исходного соединения. Количество взятого для сожжения вещества определяли по количеству углекислого газа в продуктах его сгорания. По данным рентгенофазового анализа, твердые продукты сгорания представляли собой кристаллические трехокиси соответствующих металлов. Неокислившиеся или неполностью окислившиеся металлы в продуктах сгорания не обнаружены. Значения энталпии сгорания ^{69, 80}, приведенные в табл. 11, относятся к реакциям:



Энталпия сублимации гидридов рассчитана по измеренной ⁸⁰ эффузионным методом Кнудсена температурной зависимости их давления пара. Значения ΔH_s^0 остальных веществ оценены; при оценке принята во внимание мономерность изученных соединений в газовой фазе.

ТАБЛИЦА 11

Термохимические параметры цикlopентадиенильных соединений молибдена и вольфрама (*ккал/моль*)

Соединение	$-\Delta H_c^0$ (к)	ΔH_f^0 (к)	ΔH_s^0	ΔH_f^0 (г)
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MoH}_2$	$1575,1 \pm 0,6$	$46,6 \pm 0,6$	$22,1 \pm 0,5$	$68,7 \pm 0,8$
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MoCl}_2$	$1448,2 \pm 0,6$	$-22,9 \pm 0,6$	(24 ± 1)	$4,1 \pm 1,2$
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MoL}_2$	$1467,4 \pm 0,5$	$7,2 \pm 0,5$	(24 ± 1)	$31,2 \pm 1,1$
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}_2$	$1611,7 \pm 0,6$	$59,9 \pm 0,6$	$23,0 \pm 0,5$	$82,9 \pm 0,8$
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{WCl}_2$	$1477,4 \pm 0,6$	$-17,0 \pm 0,6$	(25 ± 1)	$8,0 \pm 1,2$
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{WI}_2$	$1511,5 \pm 0,7$	$28,0 \pm 0,7$	(25 ± 1)	$53,0 \pm 1,2$

Расчет $\bar{D}(M-C_5H_5)$ и $\bar{D}(M-X)$ для данных соединений выполнен аналогично приведенному выше расчету энергии диссоциации связей для $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MR}_2$, где M—Ti, Zr или Hf. При этом принято, что $\bar{D}(\text{Mo}-\text{Cl})$ и $\bar{D}(\text{W}-\text{Cl})$ в изученных соединениях примерно равны значениям тех же величин, соответственно, в $\text{MoCl}_6 (72,6 \pm 1,7 \text{ ккал/моль})$ и $\text{WCl}_6 (83,0 \pm 0,2 \text{ ккал/моль})$, рассчитанным по данным табл. 1. Указанному допущению должно соответствовать приблизительное равенство межъядерных расстояний M—Cl в изученных нами соединениях молибдена и вольфрама, с одной стороны, и в их гексахлоридах, с другой. К сожалению, необходимые для сравнения структурные данные отсутствуют. Однако известно, что длина связи Mo—Cl в $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MoCl}_2$ составляет $2,47 \text{ \AA}$ ⁸¹, а в MoCl_5 $2,27 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ⁷³. Ввиду того, что уменьшению энергии разрыва связи отвечает увеличение ее длины, а $\bar{D}(\text{Mo}-\text{Cl})$ в MoCl_6 на $9,1 \text{ ккал/моль}$ меньше чем в MoCl_5 ^{*}, то длина связи Mo—Cl в MoCl_6 , вероятно, больше, чем в MoCl_5 , и принятое нами допущение о приблизительном равенстве $\bar{D}(\text{Mo}-\text{Cl})$ в $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MoCl}_2$ и MoCl_6 , по-видимому, правильно. Результаты расчетов приведены в табл. 12.

Видно, что как $\bar{D}(M-C_5H_5)$, так и $\bar{D}(M-X)$ для вольфрама больше, чем для молибдена.

* Вычислено по данным ⁹.

ТАБЛИЦА 12

Средние энергии диссоциации связей в циклопентадиенильных соединениях молибдена и вольфрама (ккал/моль)

Соединение	\bar{D} (M—C ₅ H ₅)	\bar{D} (M—H)	\bar{D} (M—I)
(C ₅ H ₅) ₂ MoCl ₂	84,3±1,8	—	—
(C ₅ H ₅) ₂ MoL ₂	84,3±1,8	—	54,1±2,0
(C ₅ H ₅) ₂ MoH ₂	84,3±1,8	61,9±1,9	—
(C ₅ H ₅) ₂ WCl ₂	94,4±0,8	—	—
(C ₅ H ₅) ₂ WI ₂	94,4±0,8	—	57,0±1,1
(C ₅ H ₅) ₂ WH ₂	94,4±0,8	68,6±1,0	—

4. Циклопентадиенильные соединения платины

Авторы работы ⁸² с помощью массивного микрокалориметра измерили энталпии сгорания кристаллических циклопентадиенилтриметилплатины ($-1270,8 \pm 0,5$ ккал/моль) и дициклопентадиенилдиметилплатины ($-1706,3 \pm 1,7$ ккал/моль). Продуктами сгорания были CO₂ (г), H₂O (ж) и Pt (к). По полученным значениям энталпий сгорания вычислено: $\Delta H_f^0[(C_5H_5)_3Pt(CH_3)_3, к] = 40,3 \pm 0,5$ ккал/моль и $\Delta H_f^0[(C_5H_5)_2Pt(CH_3)_2, к] = 31,2 \pm 1,7$ ккал/моль.

Энталпия сублимации (C₅H₅)₃Pt(CH₃)₃ рассчитана по температурной зависимости давления пара, изученной эффузионным методом Кнудсена. Для интервала 290—305 К получено $\Delta H_s^0 = 18,6 \pm 0,5$ ккал/моль. Энталпия сублимации дициклопентадиенильного соединения принята равной 20 ± 1 ккал/моль. В этом случае $\Delta H_f^0[(C_5H_5)_3Pt(CH_3)_3, г] = 58,9 \pm 0,7$ ккал/моль и $\Delta H_f^0[(C_5H_5)_2Pt(CH_3)_2, г] = 51,2 \pm 1,9$ ккал/моль.

Сравнивая величины ΔH_f^0 , полученные для газообразного состояния, и предполагая постоянство величин $\bar{D}(Pt—C_5H_5)$ и $\bar{D}(Pt—CH_3)$ в рассматриваемых соединениях, находим: $\bar{D}(Pt—C_5H_5) = 75 \pm 3$ и $\bar{D}(Pt—CH_3) = 51 \pm 1$ ккал/моль.

5. Трициклопентадиенилы редкоземельных элементов

В работе ⁸³ измерена энталпия сгорания трициклопентадиенильных соединений скандия, иттрия, лантана, празеодима, тулия и иттербия. Рентгенографически установлено, что при сгорании трициклопентадиенилпразеодима образуется кристаллический окисел Pr₆O₁₁, а при сгорании других соединений — кристаллические окислы M₂O₃, где M—Sc, Y, La, Tm и Yb. Неокислившиеся металлы или окислы других составов в продуктах сгорания не обнаружены. Полученные значения стандартной энталпии сгорания до CO₂ (г), H₂O (ж) и соответствующего окисла металла приведены в табл. 13. Там же указаны стандартные энталпии образования в кристаллическом и газообразном состояниях и средние энергии диссоциации связей M—C₅H₅.

При вычислении ΔH_f^0 газообразных циклопентадиенилов использованы значения энталпии сублимации, найденные из температурной зависимости давления пара ^{85, 86} в интервале 473—673 К. Нами принято, что энталпия сублимации изученных веществ при 298,15 К превышает экспериментальные значения для указанного интервала температур на 3 ± 1 ккал/моль. По масс-спектрометрическим результатам авторы ⁸⁷ вычислили энталпию процесса $(C_5H_5)_3Yb(г) \rightarrow (C_5H_5)_2Yb(г) + C_5H_5(г)$, равную 58 ± 5 ккал/моль. Используя эту величину и данные табл. 13, на-

ТАБЛИЦА 13

Термохимические параметры трициклогептадиенилов редкоземельных элементов
(ккал/моль)

Соединение	$-\Delta H_c^0$ (к)	ΔH_f^0 (к)	ΔH_s^0	ΔH_f^0 (г)	\bar{D} (M—C ₅ H ₅)
(C ₅ H ₅) ₃ Se	2148±1	-3,2±1	26,2±1	23,0±1,5	72,7±0,5
(C ₅ H ₅) ₃ Y	2140±1	-10,8±1	26,7±1	15,9±1,5	78,5±0,5
(C ₅ H ₅) ₃ La *	2146±1	-6,4±1	27,4±1	21,0±1,5	77,3±0,5
(C ₅ H ₅) ₃ Pr	2144±2	-6,7±2	30,0±1	23,3±2,0	71,9±1,0
(C ₅ H ₅) ₃ Tm	2137±1	-11,8±1	26,6±1	14,8±1,5	64,8±0,5
(C ₅ H ₅) ₃ Yb	2147±1	7,0±1	26,0±1	33,0±1,5	51,1±0,5

* При вычислении ΔH_f^0 [(C₅H₅)₃La, к] мы использовали величину ΔH_f^0 [La₂O₃, к] = -458 ккал/моль, взятое из справочника ¹⁵. В ⁸⁴ приведено для энталпии образования La₂O₃ значение -428,6 ккал/моль, что существенно меньше, чем ΔH_f^0 для Sc₂O₃ (-456,4 ккал/моль) и для Y₂O₃ (-455,4 ккал/моль). Это вызывает сомнение в правильности данных ⁸⁴, поскольку для энталпии образования однотипных окислов других переходных элементов характерно увеличение с ростом атомного номера переходного элемента (см. табл. 1).

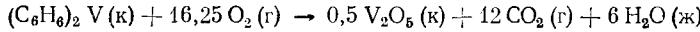
ходим ΔH_f^0 [(C₅H₅)₂Yb, г] = 41 ± 5 ккал/моль и \bar{D} (Yb—C₅H₅) = 48 ± 3 ккал/моль.

Следовательно, энергии диссоциации связи иттербий — циклогептадиенил в (C₅H₅)₃Yb и в (C₅H₅)₂Yb близки между собой, что указывает на небольшую энергию перехода иттербия из двухвалентного в трехвалентное состояние.

IV. АРЕНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. бис-Бензолванадий

Энталпия сгорания (C₆H₆)₂V определена авторами работы ⁸⁸. Для энталпии предполагаемого процесса



они приводят величину $\Delta H_c^0 = -1732,7 \pm 1,8$ ккал/моль, которой соответствует ΔH_f^0 [(C₆H₆)₂V, к] = 8,7 ± 2,4 ккал/моль. Для предотвращения окисления до момента поджигания вещество помещали в стеклянные ампулы. Однако авторы ⁸⁸ не анализировали продукты сгорания. Это не позволяет считать приведенную выше величину энталпии сгорания бис-бензолванадия надежно установленной ввиду склонности ванадия окисляться в разной степени (до VO, V₂O₃, VO₂ и V₂O₅).

Для энталпии сублимации Фишер и сотр. ^{88, 89} приводят значение 8,9 ккал/моль. Однако, как показано в работе ⁹⁰, эта величина ошибочна; по данным ⁹⁰ ΔH_s^0 составляет ~18 ккал/моль. Приняв это значение, находим ΔH_f^0 [(C₆H₆)₂V, г] = 26,7 ± 2,6 ккал/моль, откуда получаем также \bar{D} (V—C₆H₆) = 77,0 ± 1,4 ккал/моль.

2. бис-Бензолхром

Для процесса сгорания, протекавшего в стационарной калориметрической бомбе, авторы ⁹¹ приводят величину $\Delta H_c^0 = -1696 \pm 8$ ккал/моль. С целью исключить окисление до момента поджигания, вещество помещали в расплавленный тимол. Авторы ⁹¹ утверждают, что ввиду большой теплоты сгорания бис-бензолхрома, необходимости использования вспомогательных материалов и трудностей вычисления ряда поправок, более

точное определение энталпии сгорания $(C_6H_6)_2Cr$ не представляется возможным. Однако это утверждение не убедительно, поскольку работа⁹¹ содержит методические недостатки. Количество теплоты, образующейся при сгорании тимола, составляло 50—70% от суммарного количества теплоты, выделявшегося в бомбе во время опыта. Значение теплоты сгорания тимола, необходимое для вычисления поправки на его сгорание, найдено с погрешностью около 0,2%. Легко подсчитать, что это приводит к ошибке 3—6 ккал/моль для величины $\Delta H_f^\circ[(C_6H_6)_2Cr, k]$.

Кроме того, авторы⁹¹ не добились высокой степени сгорания, что установлено ими путем определения количества CO_2 и анализа твердых продуктов сгорания: количество CO_2 было значительно меньше ожидавшегося, а твердые продукты сгорания содержали элементный хром. Поскольку в твердой фазе не было обнаружено свободного или связанного углевода, авторы заключили, что заниженное количество углекислого газа обусловлено наличием в газообразных продуктах сгорания окиси углерода, и исходя из этого, вычислили количество CO . Соответствующие поправки на неполное окисление углерода (5—49 ккал/моль) и хрома (3—21 ккал/моль) учитывались при обработке экспериментальных результатов. Однако такой способ определения количества окиси углерода в продуктах сгорания не является точным, поскольку при отсутствии высокой степени сгорания возможно образование углеродсодержащих продуктов термического разложения исходного соединения.

Энталпия сгорания бис-бензолхрома определена также в работе⁹², причем получено $\Delta H_f^\circ = -1725,4 \pm 2,0$ ккал/моль. Отсутствие подробного описания экспериментов в⁹² не дает возможности оценить надежность указанной величины.

Ввиду резкого расхождения результатов^{91, 92} нами проведено новое определение энталпии сгорания бис-бензолхрома⁹³. Вещество, очищенное многократной сублимацией в вакууме, помещали в бомбу в полиэтиленовых ампулах. Массу взятого для сожжения вещества устанавливали путем определения углекислого газа в продуктах его сгорания. Анализ твердых продуктов сгорания показал отсутствие в них неокислившихся хрома и углерода, качественная реакция на окись углерода в газообразных продуктах сгорания (пропускание их через водный раствор двуххлористого палладия) дала отрицательный результат. Получено $\Delta H_f^\circ = -1710 \pm 2$ и $\Delta H_f^\circ[(C_6H_6)_2Cr, k] = 35 \pm 2$ ккал/моль. Авторы работы⁵⁴ путем изучения реакции высокотемпературного иодирования бис-бензолхрома получили $\Delta H_f^\circ[(C_6H_6)_2Cr, k] = 34 \pm 2$ ккал/моль, что в пределах ошибок определения совпадает с величиной, найденной нами⁹³.

После усреднения результатов^{54, 93} и использовав полученное в⁹⁴ значение $\Delta H_f^\circ = 19,6 \pm 0,5$ ккал/моль, имеем: $\Delta H_f^\circ[(C_6H_6)_2Cr, k] = 35,4 \pm 1,0$; $\Delta H_f^\circ[(C_6H_6)_2Cr, g] = 54,1 \pm 1,1$ ккал/моль. Из последней величины найдено $D(Cr—C_6H_6) = 40,2 \pm 0,7$ ккал/моль. Этот результат хорошо согласуется с масс-спектрометрическими значениями^{95, 96}, 40,5 и 39 ккал/моль, но ниже полученной в⁹⁷ масс-спектрометрической величины 46 ккал/моль. Интересно, что отрыв первого бензольного кольца от молекулы бис-бензолхрома требует значительно меньшей энергии, чем отрыв второго. Поданным⁹⁶, $D_1(C_6H_6—CrC_6H_6) = 23$ и $D_2(Cr—C_6H_6) = 55$ ккал/моль.

3. Алкилбензольные соединения хрома

В работе⁹² методом сожжения в стационарной калориметрической бомбе измерена энталпия сгорания метилбензольных соединений хрома, а авторы данного обзора⁹⁸ тем же методом изучили этил- и изопропилпроизводные бис-бензолхрома. Полученные величины энталпий сгора-

ния указанных соединений до Cr_2O_3 (к), CO_2 (г) и H_2O (ж), вместе с рассчитанными для них стандартными энталпиями образования и средними энергиями диссоциации связей Cr — лиганд приведены в табл. 14. В работе⁹² отсутствуют сведения об анализе твердых и газообразных продуктов сгорания соединений (I) и (II). Однако ввиду близости полученных для них результатов (чего и следовало ожидать для соединений

ТАБЛИЦА 14

Термохимические параметры алкилбензольных соединений хрома (ккал/моль)

Но- мер	Соединение	$-\Delta H_c^0$	ΔH_f^0	ΔH_s^0	ΔH_v^0	ΔH_f^0 (г)	\bar{D} (Cr — лиганд)
(I)	$[\text{I}, 3, 5-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]_2\text{Cr}$ (к)	$2638,0 \pm 3,0$	$-11,0 \pm 3,0$	20 ± 1	—	$9,0 \pm 3,1$	$39,1 \pm 1,6$
(II)	$[\text{I}, 2, 4-\text{CH}_3(\text{CH}_3)_3]_2\text{Cr}$ (к)	$2640,0 \pm 1,9$	$-9,0 \pm 1,9$	20 ± 1	—	$11,0 \pm 2,2$	$38,7 \pm 1,3$
(III)	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cr}$ (ж)	$2340,1 \pm 0,8$	$15,9 \pm 0,8$	—	18 ± 2	$33,9 \pm 2,2$	$37,7 \pm 1,3$
(IV)	$[\sigma\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{Cr}$ (ж)	$2962,5 \pm 1,7$	$-11,3 \pm 1,7$	—	18 ± 2	$6,7 \pm 2,6$	$39,6 \pm 1,5$
(V)	$[\sigma\text{-C}_6\text{H}_4(\text{изо-C}_3\text{H}_7)_2]_2\text{Cr}$ (ж)	$3576,6 \pm 1,8$	$-46,7 \pm 1,8$	—	24 ± 2	$-22,7 \pm 2,6$	$41,8 \pm 1,5$
(VI)	$[\sigma\text{-C}_6\text{H}_4(\text{изо-C}_3\text{H}_7)_2]\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{ изо- C}_3\text{H}_7)$ (ж)	$3106,5 \pm 1,6$	$-29,7 \pm 1,6$	—	24 ± 2	$-5,7 \pm 2,5$	$42,8 \pm 2,2$

одинакового состава и сходной структуры) приведенные значения энталпии сгорания, по-видимому, реальны. Образование одинаковых по природе и массе продуктов неполного сгорания соединений (I) и (II) маловероятно ввиду нестандартного проведения экспериментов. В работе⁹⁸ твердые продукты сгорания соединений (III) — (VI) подвергали рентгенофазовому и химическому анализам, причем продуктов неполного окисления хрома обнаружено не было.

Для соединения (VI) в табл. 14 указана энергия диссоциации связи $\text{Cr}—\text{C}_6\text{H}_5$ (изо- C_3H_7). Ее вычислили по уравнению

$$\begin{aligned} \bar{D}(\text{Cr}—\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_7) = & \Delta H_f^0(\text{Cr, г}) + \Delta H_f^0[\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_3\text{H}_7)_2, \text{г}] + \\ & + \Delta H_f^0[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_7, \text{г}] - \Delta H_f^0[(\text{VI}), \text{г}] - \bar{D}[\text{Cr}—\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_3\text{H}_7)_2]. \end{aligned}$$

При этом приняли, что значение $\bar{D}[\text{Cr}—\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_3\text{H}_7)_2]$ в соединениях (V) и (VI) одинаково.

Авторы⁹² по измеренной температурной зависимости давления пара соединений (I) и (II) вычислили для них энталпии сублимации, равные соответственно 15,4 и 8,0 ккал/моль. Резкое различие полученных значений вызывает сомнение в их правильности. Для вычисления ΔH_f^0 г, мы приняли, что энталпия сублимации соединений (I) и (II) мало отличается от значения той же величины для бис-бензольхрома и составляет ~ 20 ккал/моль. Энталпия парообразования соединений (III) — (VI) взяты из работ^{99, 104, 98–101}.

Как следует из табл. 14, величины \bar{D} (Cr — лиганд) в соединениях (I) — (VI) в пределах ошибок их определения совпадают между собой. Масс-спектрометрически⁹⁷ для величины $\bar{D}[\text{Cr}—\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]$ в соединении (I) получено 61 ккал/моль, что значительно больше соответствующего термохимического значения. Следует отметить, что отсутствие надежно установленного механизма распада металлоорганического соединения под действием электронного удара, а также наличие избыточной энергии в продуктах распада являются главными причинами часто встречающегося в литературе несоответствия термохимических и масс-спектрометрических результатов.

4. *бис*-Аренхромгалогениды

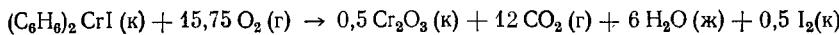
В работе ⁹³ измерили энталпии сгорания и вычислили стандартные энталпии образования *бис*-бензолхромхлорида, *бис*-бензолхромбромида, *бис*-толуолхромиодида, *бис*-*m*-ксилолхромиодида, *бис*-мезитиленхромиодида и *бис*-дифенилхромиодида (табл. 15). Стенки бомбы предохраня-

ТАБЛИЦА 15
Термохимические параметры *бис*-аренхромгалогенидов (ккал/моль)

Соединение	$-\Delta H_c^0$ (к)	Продукты сгорания	ΔH_f^0 (к)
$(C_6H_6)_2CrCl$	1670 ± 3	Cr_2O_3 (к), CO_2 (г), H_2O (ж), HCl (400 H_2O , р)	-10 ± 3
$(C_6H_6)_2CrBr$	1674 ± 2	Cr_2O_3 (к), CO_2 (г), H_2O (ж), Br_2 (ж)	-1 ± 2
$(C_6H_5CH_3)_2CrI$	1983 ± 1	Cr_2O_3 (к), CO_2 (г), H_2O (ж), I_2 (к)	-17 ± 1
$(m-C_6H_4-(CH_3)_2)_2CrI$	2297 ± 2	Cr_2O_3 (к), CO_2 (г), H_2O (ж), I_2 (к)	-27 ± 2
$(1,3,5-C_6H_3-(CH_3)_2)_2CrI$	2604 ± 2	Cr_2O_3 (к), CO_2 (г), H_2O (ж), I_2 (к)	-45 ± 2
$(C_6H_5C_6H_5)_2CrI$	3113 ± 2	Cr_2O_3 (к), CO_2 (г), H_2O (ж), I_2 (к)	36 ± 2

лись от взаимодействия с галогенидами при помощи плотно входящего в нее tantalового стакана. При определении энталпии сгорания *бис*-бензолхромхлорида для полного превращения хлора в HCl внутренняя поверхность бомбы покрывалась также стеклотканью, пропитанной водным раствором двухсолянокислого гидразина. Анализ продуктов сгорания в каждом опыте показал отсутствие неокислившихся или неполностью окислившихся хрома и углерода. Установлено также отсутствие HBr в продуктах сгорания *бис*-бензолхромбромида и Cl_2 — в продуктах сгорания *бис*-бензолхромхлорида.

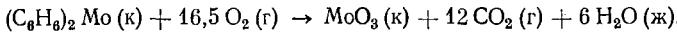
Скиннер и сотр. ⁵⁴, изучив термическое разложение $(C_6H_6)_2CrI$, для процесса $(C_6H_6)_2CrI$ (к) $\rightarrow Cr$ (к) $+ 2C_6H_6$ (г) $+ 0,5I_2$ (г) получили $\Delta H_r^0 = 35 \pm 1$ ккал/моль, что соответствует $\Delta H_f^0[(C_6H_6)_2CrI, k] = 12 \pm 1$ ккал/моль. Нами проведено ¹⁰² определение энталпии сгорания рассматриваемого соединения, причем особое внимание было уделено его очистке. Для процесса



получено * $\Delta H_c^0 = -1684,8 \pm 0,5$ ккал/моль; это соответствует $\Delta H_f^0[(C_6H_6)_2CrI, k] = 10,0 \pm 0,5$ ккал/моль, что близко к результату ⁵⁴.

5. *бис*-Бензолмолибден

Энталпия сгорания этого соединения, измеренная в ⁸⁸, составляет $\Delta H_c^0[(C_6H_6)_2Mo, k] = -1789,8 \pm 2,2$ ккал/моль. В работе ⁸⁸ не содержится сведений об анализе продуктов сгорания. Авторы приняли, что сгорание протекало по уравнению:



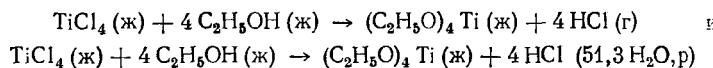
Исходя из этого, $\Delta H_f^0[(C_6H_6)_2Mo, k] = 73,2 \pm 2,2$ ккал/моль. Используя ^{88, 101} $\Delta H_s^0 = 22 \pm 1$ ккал/моль, находим $\Delta H_f^0[(C_6H_6)_2Mo, g] = 95,2 \pm 2,4$ ккал/моль. Mass-спектрометрически в работе ¹⁰⁴ получено $\bar{D}(Mo-C_6H_6) = 59$ ккал/моль.

* В более ранней работе ¹⁰³ нами получено заниженное значение ΔH_c^0 (-1664 ккал/моль), по-видимому, вследствие недостаточной чистоты использованного образца *бис*-бензолхромиодида.

V. АЛКИЛОКСИСОЕДИНЕНИЯ

1. Оксисоединения титана

Авторы¹⁰⁵ измерили энталпию процессов



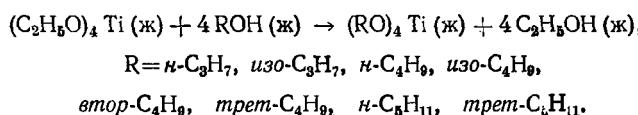
и получили соответственно $19,5 \pm 0,4$ и $-49,1 \pm 0,6$ ккал/моль. По этим результатам вычислены два хорошо согласующиеся значения энталпии образования жидкого $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Ti}$: $-349,7 \pm 1,8$ и $-348,4 \pm 2,0$ ккал/моль.

Энталпия образования твердого тетраэтоксититана вычислена в¹⁰⁶ по результатам измерения энталпии сгорания указанного соединения в стационарной калориметрической бомбе. Для процесса



они получили $\Delta H_c^0 = -1308,6 \pm 1,2$, откуда нашли $\Delta H_f^0[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Ti, к}] = -352,6 \pm 1,2$ ккал/моль. Энталпия плавления этого соединения оценена авторами¹⁰⁶ в 3–6 ккал/моль. Видно, что результаты^{105, 106} хорошо согласуются между собой.

После усреднения данных¹⁰⁵ получается $\Delta H_f^0[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Ti, ж}] = -349,0 \pm 1,4$ ккал/моль. Это значение использовано в¹⁰⁷ для нахождения энталпии образования ряда других алкилоксисоединений титана. С этой целью авторы¹⁰⁷ калориметрически определили энталпию реакций

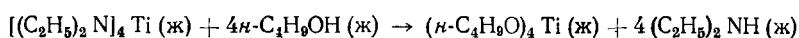


Результаты этих измерений (ΔH_r^0) и результаты соответствующих расчетов приведены в табл. 16.

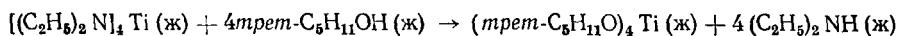
ТАБЛИЦА 16
Термохимические параметры алкилоксисоединений титана (ккал/моль)

R в $(\text{RO})_4 \text{ Ti}$	ΔH_r^0	$-\Delta H_f^0[(\text{RO})_4 \text{ Ti (ж)}]$	ΔH_f^0	$-\Delta H_f^0[(\text{RO})_4 \text{ Ti, (г)}]$	$\bar{D}(\text{RO-Ti})$
C_2H_5	—	$349,0 \pm 1,4$	(24 ± 2)	$325,0 \pm 2,5$	$102,8 \pm 1,0$
$\text{n-C}_3\text{H}_7$	$0,602 \pm 0,005$	$376 \pm 4,2$	(18 ± 2)	358 ± 4	107 ± 2
$\text{изо-C}_3\text{H}_7$	$10,57 \pm 0,09$	$379 \pm 1,6$	(17 ± 2)	362 ± 3	106 ± 2
$\text{n-C}_4\text{H}_9$	$-1,98 \pm 0,02$	$398 \pm 1,6$	(22 ± 2)	376 ± 3	105 ± 2
$\text{изо-C}_4\text{H}_9$	$0,305 \pm 0,002$	$403 \pm 1,5$	(22 ± 2)	381 ± 2	105 ± 2
$\text{втор-C}_4\text{H}_9$	$6,88 \pm 0,05$	$404 \pm 1,5$	(22 ± 2)	382 ± 2	104 ± 2
$\text{трет-C}_4\text{H}_9$	$15,8 \pm 0,12$	$411 \pm 1,5$	$15,8 \pm 0,8$	395 ± 2	104 ± 2
$\text{n-C}_5\text{H}_{11}$	$-2,29 \pm 0,03$	$429 \pm 2,2$	(25 ± 2)	404 ± 2	106 ± 2
$\text{трет-C}_5\text{H}_{11}$	$11,27 \pm 0,08$	458 ± 2	$18,5 \pm 0,9$	439 ± 2	109 ± 2

Значения ΔH_f^0 для $(\text{n-C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Ti}$ и $(\text{трет-C}_5\text{H}_{11}\text{O})_4\text{Ti}$ в той же работе¹⁰⁷ проверены путем изучения термохимии процесса



для которого ΔH_r^0 оказалась равной $-69,4 \pm 0,6$ ккал/моль, и процесса

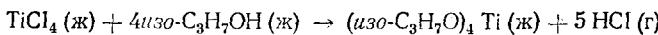


для которого $\Delta H_r^0 = -55,4 \pm 0,4$ ккал/моль. С учетом найденного авторами ¹⁰⁷ $\Delta H_f^0 \{[(C_2H_5)_2N]_4Ti, ж\} = -116,8$ ккал/моль и известных значений ΔH_f^0 указанных спиртов и диэтиламина рассчитано ¹⁰⁷ $\Delta H_f^0 [(n-C_4H_9O)_4Ti, ж] = -399$ ккал/моль и $\Delta H_f^0 [(трет-C_5H_11O)_4Ti, ж] = -457$ ккал/моль, что хорошо согласуется с данными табл. 16.

Оценка значений ΔH_f^0 (см. табл. 16) сделана в работе ¹⁰⁷, исходя из экспериментально полученных значений этой величины для трет-бутокси- и трет-амилоксититана. При этом учитывалась деполимеризация рассматриваемых соединений при испарении. Как видно из табл. 16, величины $\bar{D}(RO-Ti)$ мало зависят от вида радикала, и в качестве среднего значения $\bar{D}(RO-Ti)$ следует принять 105 ± 2 ккал/моль.

Шаулов и сотр. ¹⁰⁸ методом сожжения в стационарной калориметрической бомбе получили соответственно для энталпии образования $(изо-C_3H_7O)_4Ti$ и $(n-C_4H_9O)_4Ti$ значения $-372,3 \pm 1,2$ и $-392,7 \pm 4,2$ ккал/моль, которые на несколько ккал/моль отличаются от данных ¹⁰⁷ (табл. 16).

Лапперт и сотр. ¹⁰⁹ измерили энталпию процесса



и получили $\Delta H_r^0 = 19,3 \pm 1,2$ ккал/моль, что соответствует $\Delta H_f^0 [(изо-C_3H_7O)_4Ti, ж] = -389 \pm 2$ ккал/моль. Это значение ΔH_f^0 превышает на 10 ккал/моль величину, полученную в работе ¹⁰⁷, и на 17 ккал/моль — величину, приведенную в работе ¹⁰⁸. Причины расхождения результатов ¹⁰⁷⁻¹⁰⁹ неясны. Тем не менее, детальное обсуждение условий экспериментов и учета необходимых поправок, проведенное авторами ¹⁰⁷, позволяет считать их результаты наиболее обоснованными.

2. Оксисоединения ванадия и хрома

Брэдли и Хиллер ¹¹⁰ по измеренным энталпиям реакций четыреххлористого ванадия и трет-тетрабутоксиванадия с водным раствором хлористого водорода нашли, что энталпия суммарного процесса составляет $-22,7 \pm 0,9$ ккал/моль. Вычисленная по этой величине энталпия образования тетрабутоксиванадия приведена в табл. 17. Там же указано значение ΔH_f^0 для трет-тетрабутоксихрома, рассчитанное в ¹¹⁰ по результатам измерения энталпии его гидролиза в водном растворе серной кислоты; при расчете учитывалась возможность диспропорционирования четырехвалентного хрома в трех- и шестивалентное состояние.

ТАБЛИЦА 17

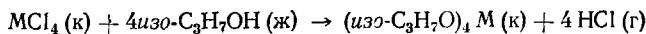
Термохимические параметры окисисоединений ванадия и хрома (ккал/моль)

Соединение	$-\Delta H_f^0$ (ж)	ΔH_v^0	$-\Delta H_f^0$ (г)	\bar{D} (<i>трет-C₄H₉O-M</i>)
$(трет-C_4H_9O)_4V$	344 ± 1	$(15,8 \pm 1)$	$328,2 \pm 1,4$	90 ± 2
$(трет-C_4H_9O)_4Cr$	321 ± 1	$(15,8 \pm 1)$	$305,2 \pm 1,4$	77 ± 2

Энталпии парообразования рассматриваемых соединений приняты авторами ¹¹⁰ равными экспериментальному значению той же величины для $(трет-C_4H_9O)_4Ti$ (см. табл. 16).

3. Оксисоединения циркония и гафния

Лапперт и сотр.¹⁰⁹ для процесса



получили $\Delta H_f^0 = 21,4 \pm 1,8$ ккал/моль при $\text{M} = \text{Zr}$ и $\Delta H_f^0 = 10,4 \pm 1,8$ ккал/моль при $\text{M} = \text{Hf}$. Вычисленные по этим данным энталпии образования окисисоединений циркония и гафния приведены в табл. 18.

ТАБЛИЦА 18
Термохимические параметры окисисоединений циркония
и гафния (ккал/моль)

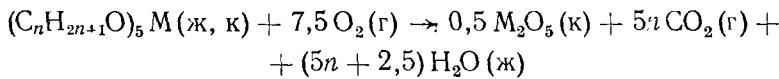
Соединение	$-\Delta H_f^0$ (к)	ΔH_s^0	$-\Delta H_f^0$ (г)	\bar{D} (изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ — M)
(изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$) ₄ Zr	429 \pm 1,8	(20 \pm 5)	409 \pm 5	126 \pm 2
(изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$) ₄ Hf	443 \pm 1,8	(20 \pm 5)	423 \pm 5	130 \pm 2

Энталпии сублимации указанных веществ авторы¹⁰⁹ оценили, исходя из ΔH_v^0 для (изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$)₄Ti (см. табл. 16) и принятого ими значения энталпии плавления, равного 3 ккал/моль.

Из сравнения данных табл. 18 с приведенной в табл. 16 величиной \bar{D} (RO—Ti) следует, что \bar{D} (изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ —Ti) $<$ \bar{D} (изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ —Zr) $<$ $<$ \bar{D} (изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ —Hf), т. е. наблюдается увеличение \bar{D} (RO—M) с ростом атомного номера металла вдоль IV группы периодической системы.

4. Оксисоединения ниобия и тантала

Авторы данного обзора¹¹¹ измерили энталпию сгорания соединений (RO)₅M, где M=Nb или Ta, а R=CH₃, C₂H₅ или $\text{n-C}_3\text{H}_7$. Рентгенофазовый анализ показал, что твердыми продуктами сгорания были соответственно пятиокись ниобия и пятиокись тантала. Продуктов неполного окисления металлов не было обнаружено. Сгорание изученных соединений протекало по уравнению:



Полученные величины энталпии сгорания и вычисленные по ним значения стандартной энталпии образования и средней энергии диссоциации связи RO—M приведены в табл. 19. Энталпии парообразования

ТАБЛИЦА 19
Термохимические параметры окисисоединений ниобия и тантала (ккал/моль)

Соединение	$-\Delta H_c^0$	$-\Delta H_f^0$	ΔH_s^0	ΔH_v^0	$-\Delta H_f^0$ (г)	\bar{D} (RO—M)
(CH ₃ O) ₅ Nb (к)	871,5 \pm 0,4	337,9 \pm 0,6	19,2 \pm 2,5	—	318,7 \pm 2,6	100,3 \pm 2,0
(C ₂ H ₅ O) ₅ Nb (ж)	1642,6 \pm 0,4	378,6 \pm 0,6	—	18,9 \pm 2,0	359,7 \pm 2,1	99,8 \pm 1,0
(n-C ₃ H ₇ O) ₅ Nb (ж)	2426,4 \pm 0,8	406,7 \pm 1,0	—	24,4 \pm 1,6	382,3 \pm 1,8	99,8 \pm 2,0
(CH ₃ O) ₅ Ta (к)	878,3 \pm 0,4	349,0 \pm 0,6	21,1 \pm 3,2	—	327,9 \pm 3,3	105,2 \pm 2,0
(C ₂ H ₅ O) ₅ Ta (ж)	1647,3 \pm 0,5	391,8 \pm 0,7	—	18,9 \pm 2,0	273,9 \pm 2,1	105,5 \pm 1,0
(n-C ₃ H ₇ O) ₅ Ta (ж)	2430,2 \pm 0,8	420,7 \pm 1,0	—	26,6 \pm 2,1	394,1 \pm 2,3	105,2 \pm 2,0

рассматриваемых соединений рассчитаны по температурной зависимости давления их пара, измеренного эффузионным методом Кнудсена. Энталпии плавления кристаллических метилатов ниобия и тантала были оценены в 3 ± 1 ккал/моль

Из сравнения энергии диссоциации связей $\text{RO}-\text{Nb}$, $\text{RO}-\text{Ta}$ и $\text{RO}-\text{V}$ (см. табл. 17) следует, что $\bar{D}(\text{RO}-\text{V}) < \bar{D}(\text{RO}-\text{Nb}) < \bar{D}(\text{RO}-\text{Ta})$. Таким образом, для энергии диссоциации связи $\text{RO}-\text{M}$, как и в других случаях, наблюдается рост ее значения с увеличением атомного номера металла.

VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наиболее надежные из имеющихся значений энталпии образования органических соединений переходных металлов (ΔH_f^0) и вычисленные по ним значения средней энергии диссоциации (\bar{D}) связей собраны в табл. 20—23. Экспериментальный материал, приведенный в этих таблицах и на рис. 1—4, позволяет обнаружить следующие закономерности для средней энергии диссоциации химических связей, образуемых переходными металлами в их органических соединениях.

1. Для одного и того же лиганда средняя энергия диссоциации связи переходный металл — лиганд растет с увеличением атомного номера

ТАБЛИЦА 20

Термохимические параметры карбонильных соединений переходных металлов (ккал/моль)

Соединение	$-\Delta H_f^0$ *	$-\Delta H_f^0$ (г)	\bar{D} (металл—CO)
$\text{Ni}(\text{CO})_4$ (ж)	$150,4 \pm 1,5$	$143,8 \pm 1,5$	$35,2 \pm 0,4$
$\text{Fe}(\text{CO})_5$ (к)	$182,6 \pm 1,8$	$173,0 \pm 1,8$	$28,1 \pm 0,4$
$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (к)	337 ± 3	319 ± 6	—
$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (к)	442 ± 4	419 ± 7	—
$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (к)	$404,6 \pm 2,0$	$385,4 \pm 2,0$	$23,6 \pm 0,4$
$\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_6$ (к)	$189,8 \pm 2,2$	$174,8 \pm 2,3$	—
$\text{ClMn}(\text{CO})_5$ (к)	$241,2 \pm 3$	—	—
$\text{BrMn}(\text{CO})_5$ (к)	$231,8 \pm 2$	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ (к)	$127,8 \pm 2$	$115,3 \pm 2,1$	—
$\text{Cr}(\text{CO})_6$ (к)	$234,3 \pm 0,4$	$217,2 \pm 0,4$	$25,6 \pm 0,1$
$(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$ (к)	106 ± 2	$84,2 \pm 2,2$	—
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$ (к)	114 ± 2	$91,4 \pm 2,2$	—
$[1,3,5-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]\text{Cr}(\text{CO})_3$ (к)	$136,5 \pm 2$	$110,6 \pm 2,2$	—
$[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]\text{Cr}(\text{CO})_3$ (к)	$166,5 \pm 3$	$137,0 \pm 3,2$	—
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})\text{Cr}(\text{CO})_3$ (к)	111 ± 5	$86,5 \pm 5,1$	—
(цикло- C_7H_8) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ (к)	74 ± 3	$51,5 \pm 3,2$	—
$\text{Mo}(\text{CO})_6$ (к)	$236,6 \pm 0,2$	$219,0 \pm 0,3$	$36,2 \pm 0,1$
$[1,3,5-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]\text{Mo}(\text{CO})_3$ (к)	119 ± 1	—	—
$\text{W}(\text{CO})_6$ (к)	$229,5 \pm 0,7$	$211,2 \pm 0,8$	$42,9 \pm 0,2$
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (к)	$297,1 \pm 1,0$	$281,5 \pm 1,3$	$32,6 \pm 0,4$
$\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ (к)	441 ± 4	418 ± 7	—
$\text{Co}_3(\text{CCl})_3(\text{CO})_9$ (к)	$280,5 \pm 2,2$	$256,7 \pm 2,2$	—
$\text{Co}_3(\text{CBr})(\text{CO})_9$ (к)	$280,3 \pm 2,4$	$252,2 \pm 2,5$	—
$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ (к)	$395,6 \pm 2,0$	$373,3 \pm 2,0$	$43,5 \pm 0,5$
$\text{CH}_3\text{Re}(\text{CO})_5$ (к)	$198,8 \pm 2,2$	$182,8 \pm 2,3$	—
$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (к)	459 ± 5	435 ± 7	(42)
$\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ (к)	435 ± 3	411 ± 6	(40)
$\text{Rh}_6(\text{CO})_{18}$ (к)	578 ± 4	550 ± 6	(40)
$\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ (к)	418 ± 5	393 ± 7	(46)
$\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ (к)	435 ± 4	410 ± 7	(46)

* В этой графе приведено значение ΔH_f^0 , к или ΔH_f^0 , ж; соответствующий индекс (к или ж) указан вместе с формулой соединения.

ТАБЛИЦА 21
Термохимические параметры циклопентадиенильных соединений
переходных металлов (ккал/моль)

Соединение	ΔH_f^0 (к)	ΔH_f^0 (г)	\overline{D} (металл— C_5H_5)
$(C_5H_5)_2V$ (к)	34 ± 2	48 ± 2	88 ± 1
$(C_5H_5)_2Cr$ (к)	$42,6 \pm 0,5$	$59,3 \pm 0,6$	$67,8 \pm 0,6$
$(C_5H_5)_2Mn$ (к)	$48,1 \pm 0,5$	$66,2 \pm 0,6$	$50,9 \pm 0,4$
$(C_5H_5)_2Fe$ (к)	$37,0 \pm 1,0$	$54,5 \pm 1,0$	$72,6 \pm 0,5$
$(C_6H_5)_2Co$ (к)	$56,3 \pm 0,6$	$73,1 \pm 0,8$	$64,6 \pm 0,6$
$(C_5H_5)_2Ni$ (к)	$65,6 \pm 1,0$	$82,9 \pm 1,0$	$59,8 \pm 0,8$
$(C_5H_5)_2TiCl_3$ (к)	$-145,5 \pm 1,6$	$-120,5 \pm 3,0$	62 ± 3
$(C_5H_5)_2TiCl_2$ (к)	$-91,6 \pm 1,8$	$-63,2 \pm 1,8$	$64,3 \pm 1,0$
$(C_5H_5)_2Ti$ ($CH_3)_2$ (к)	13 ± 2	32 ± 2	—
$(C_6H_5)_2Ti$ ($CH_3C_6H_5$) (к)	$46,8 \pm 1,2$	$66,8 \pm 2,0$	—
$(C_5H_5)_2Ti$ ($OCOC_6H_5$) ₂ (к)	-231 ± 3	—	—
$(C_5H_5)_2ZrCl_2$ (к)	$-128,6 \pm 0,7$	$-103,5 \pm 0,9$	$85,7 \pm 1,0$
$(C_5H_5)_2Zr$ (CH_3) ₂ (к)	$-10,6 \pm 0,5$	$8,8 \pm 0,7$	—
$(C_5H_5)_2Zr$ (C_6H_5) ₂ (к)	$65,9 \pm 2,6$	$87,9 \pm 3,0$	—
$(C_6H_5)_2HfCl_2$ (к)	$-128,1 \pm 0,6$	$-102,6 \pm 0,8$	$85,8 \pm 0,6$
$(C_5H_5)_2MoH_2$ (к)	$46,6 \pm 0,6$	$68,7 \pm 0,8$	—
$(C_6H_5)_2MoCl_2$ (к)	$-22,9 \pm 0,6$	$4,4 \pm 1,2$	$84,3 \pm 1,8$
$(C_6H_5)_2Mol_2$ (к)	$7,2 \pm 0,5$	$31,2 \pm 1,1$	—
$(C_5H_5)_2WH_2$ (к)	$59,9 \pm 0,6$	$82,9 \pm 0,8$	—
$(C_5H_5)_2WCl_2$ (к)	$-17,0 \pm 0,6$	$8,0 \pm 1,2$	$94,4 \pm 0,8$
$(C_5H_5)_2WI_2$ (к)	$28,0 \pm 0,7$	$53,0 \pm 1,2$	—
$(C_6H_5)_2Pt$ (CH_3) ₃ (к)	$40,3 \pm 0,5$	$58,9 \pm 0,7$	75 ± 3
$(C_6H_5)_2Pt$ (CH_3) ₂ (к)	$31,2 \pm 1,7$	$51,2 \pm 1,9$	75 ± 3
$(C_5H_5)_3Sc$ (к)	$-3,2 \pm 1$	$23,0 \pm 1,5$	$72,7 \pm 0,5$
$(C_6H_5)_3Y$ (к)	$-10,8 \pm 1$	$15,9 \pm 1,5$	$78,5 \pm 0,5$
$(C_6H_5)_3La$ (к)	$-6,4 \pm 1$	$21,0 \pm 1,5$	$77,3 \pm 0,5$
$(C_6H_5)_3Pr$ (к)	$-6,7 \pm 2$	$23,3 \pm 2,0$	$71,9 \pm 1,0$
$(C_6H_5)_3Tm$ (к)	$-11,8 \pm 1$	$14,8 \pm 1,5$	$64,8 \pm 0,5$
$(C_6H_5)_3Yb$ (к)	$7,0 \pm 1$	$33,0 \pm 1,5$	$51,1 \pm 0,5$

ТАБЛИЦА 22
Термохимические параметры ареновых соединений переходных металлов
(ккал/моль)

Соединение	ΔH_f^0 *	ΔH_f^0 (г)	\overline{D} (металл—лиганд)
$(C_6H_5)_2V$ (к)	$8,7 \pm 2,4$	$26,7 \pm 2,6$	$77,0 \pm 1,4$
$(C_6H_5)_2Cr$ (к)	$34,5 \pm 1,0$	$54,4 \pm 1,4$	$40,2 \pm 0,7$
$[1,3,5-C_6H_5(CH_3)_3]_2Cr$ (к)	$-11,0 \pm 3,0$	$9,0 \pm 3,1$	$39,1 \pm 1,6$
$[1,2,4-C_6H_3(CH_3)_3]_2Cr$ (к)	$-9,0 \pm 1,9$	$11,0 \pm 2,2$	$38,7 \pm 1,3$
$(C_6H_5C_6H_5)_2Cr$ (ж)	$15,9 \pm 0,8$	$33,9 \pm 2,2$	$37,7 \pm 1,3$
$[o-C_6H_4(C_6H_5)_2]_2Cr$ (ж)	$-11,3 \pm 1,7$	$6,7 \pm 2,6$	$39,6 \pm 1,5$
$[o-C_6H_4(uzo-C_3H_5)_2]_2Cr$ (ж)	$-46,7 \pm 1,8$	$-22,7 \pm 2,6$	$41,8 \pm 1,5$
$[o-C_6H_4(uzo-C_3H_5)_2]Cr$ (C_6H_5 - $uzo-C_3H_5$) (ж)	$-29,7 \pm 1,6$	$-5,7 \pm 2,5$	$42,8 \pm 2,2$
$(C_6H_5)_2CrCl$ (к)	-10 ± 3	—	—
$(C_6H_5)_2CrBr$ (к)	-1 ± 2	—	—
$(C_6H_5)_2CrI$ (к)	11 ± 1	—	—
$(C_6H_5CH_3)_2CrI$ (к)	-17 ± 1	—	—
$[m-C_6H_4(CH_3)_2]_2CrI$ (к)	-27 ± 2	—	—
$[1,3,5-C_6H_3(CH_3)_3]_2CrI$ (к)	-45 ± 2	—	—
$(C_6H_5C_6H_5)_2CrI$ (к)	36 ± 2	—	—
$(C_6H_5)_2Mo$ (к)	$73,2 \pm 2,2$	$95,2 \pm 2,4$	$50,7 \pm 1,2$

* См. примечание к табл. 20.

ТАБЛИЦА 23

Термохимические параметры алкилоксисоединений переходных металлов
(ккал/моль)

Соединение	$-\Delta H_f^0$ *	$-\Delta H_f^0$ (г)	\bar{D} (RO — металл)
$(C_2H_5O)_4Ti$ (ж)	349,0 \pm 1,4	325,0 \pm 2,5	102,8 \pm 1,0
$(n-C_3H_7O)_4Ti$ (ж)	376 \pm 4,2	358 \pm 4	107 \pm 2
$(изо-C_3H_7O)_4Ti$ (ж)	379 \pm 1,6	362 \pm 3	106 \pm 2
$(n-C_4H_9O)_4Ti$ (ж)	398 \pm 1,6	376 \pm 3	105 \pm 2
$(изо-C_4H_9O)_4Ti$ (ж)	403 \pm 1,5	381 \pm 2	105 \pm 2
$(втор-C_4H_9O)_4Ti$ (ж)	404 \pm 1,5	382 \pm 2	104 \pm 2
$(трет-C_4H_9O)_4Ti$ (ж)	411 \pm 1,5	395 \pm 2	104 \pm 2
$(n-C_5H_{11}O)_4Ti$ (ж)	429 \pm 2,2	404 \pm 2	106 \pm 2
$(трет-C_5H_{11}O)_4Ti$ (ж)	458 \pm 2	439 \pm 2	109 \pm 2
$(трет-C_4H_9O)_4V$ (ж)	344 \pm 1	328,2 \pm 1,4	90 \pm 2
$(трет-C_4H_9O)_4Cr$ (ж)	331 \pm 1	305,2 \pm 1,4	77 \pm 2
$(изо-C_3H_7O)_4Zr$ (к)	429 \pm 1,8	409 \pm 5	126 \pm 2
$(изо-C_3H_7O)_4Hf$ (к)	443 \pm 1,8	423 \pm 5	130 \pm 2
$(CH_3O)_5Nb$ (к)	337,9 \pm 0,6	318,7 \pm 2,6	100,3 \pm 2,0
$(C_2H_5O)_5Nb$ (ж)	378,6 \pm 0,6	359,7 \pm 2,1	99,8 \pm 1,0
$(n-C_3H_7O)_5Nb$ (ж)	406,7 \pm 1,0	382,3 \pm 1,8	99,8 \pm 2,0
$(CH_3O)_5Ta$ (к)	349,0 \pm 0,6	327,9 \pm 3,3	105,2 \pm 2,0
$(C_2H_5O)_5Ta$ (ж)	391,8 \pm 0,7	273,9 \pm 2,1	105,5 \pm 1,0
$(n-C_3H_7O)Ta$ (ж)	420,7 \pm 1,0	394,1 \pm 2,3	105,2 \pm 2,0

* См. примечание к табл. 20.

алла в соответствующей группе периодической системы элементов. Для переходных металлов первого ряда эта энергия значительно меньше, чем для переходных металлов второго ряда, тогда как для переходных металлов второго и третьего ряда она имеет, как правило, близкие значения.

Указанная закономерность, ранее установленная авторами в работах ^{61, 70, 77, 78, 80, 111}, тем более интересна, что для непереходных элементов имеет место обратная закономерность: «с увеличением атомного номера элемента вдоль групп периодической системы средняя энергия диссоциации связей элемент — радикал с одинаковым радикалом уменьшается» ⁷⁹.

2. Для одного и того же переходного металла (M) во всех случаях

$$\bar{D}(M-OR) > \bar{D}(M-C_5H_5) > \bar{D}(M-C_6H_6) > \bar{D}(M-CO).$$

3. Влияние алкильных заместителей в бензольном кольце бис-ареновых соединений хрома на величину \bar{D} (Сг — лиганд) находится в пределах ошибки ее экспериментального определения ^{77, 98}.

4. В ряду V, Cr, Mn, Fe величина $\bar{D}(M-C_5H_5)$ зависит от атомного номера элемента качественно так же, как энталпия атомизации металла (рис. 5). Это, по-видимому, значит, что в процессах образования π-связи в сэндвич-соединениях элементов 3d-ряда и металлической связи в простых веществах специфика электронной структуры атомов этих элементов качественно проявляется аналогично. Однако, несмотря на близкие значения энталпии атомизации Fe, Co и Ni (см. табл. 1), энергия диссоциации связи Fe—C₅H₅ на 8 ккал/моль превышает \bar{D} (Co—C₅H₅), которая в свою очередь на 5 ккал/моль больше, чем \bar{D} (Ni—C₅H₅).

Корреляция между величинами $\bar{D}(M-C_5H_5)$ и энталпийей атомизации соответствующих металлов наблюдается также в ряду трициклопентадиенильных соединений редкоземельных элементов La, Pr, Tm и Yb (табл. 1 и 13).

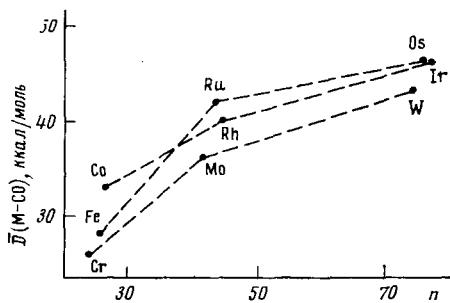


Рис. 1

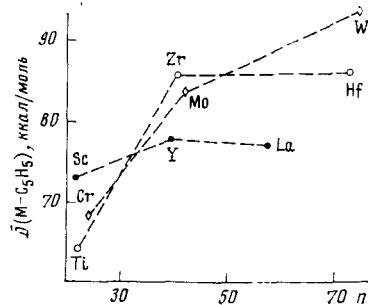


Рис. 2

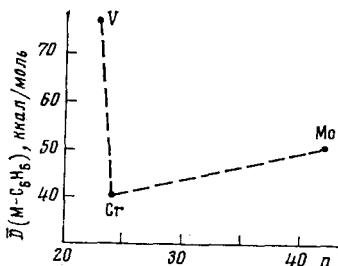


Рис. 3

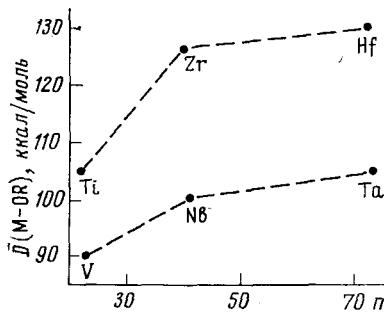


Рис. 4

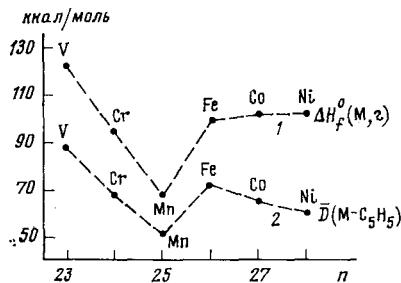
Рис. 1. Изменение средней энергии диссоциации связи $M-CO$ в зависимости от атомного номера металлаРис. 2. Изменение средней энергии диссоциации связи $M-C_5H_5$ в зависимости от атомного номера металлаРис. 3. Изменение средней энергии диссоциации связи $M-C_6H_6$ в зависимости от атомного номера металлаРис. 4. Изменение средней энергии диссоциации связи $M-OR$ в зависимости от атомного номера металла

Рис. 5

Рис. 5. Зависимость энталпии атомизации металлов (1) и средней энергии диссоциации связей $M-C_5H_5$ (2) от атомного номера металлов вдоль 3 d-ряда периодической системы

Недавно Армстронг и соавт.¹¹², применив метод CNDO-MO, дали описание электронных свойств незамещенных металлоценов переходных элементов 3d-ряда. Рассчитаны заряды на атомах металлов и степень заполненности их орбиталей; вычислены индексы связей металл — углерод, которые, как полагают авторы¹¹², являются количественной мерой взаимодействия металла с кольцом. По отрицательным зарядам на атомах металлов указанных соединений в основном состоянии металлы располагаются в ряд: $Fe > Cr > Co > Ni > V > Mn$; по индексам связи — $Fe > Cr > Mn > V > Co > Ni$, тогда как по экспериментальным значениям $\bar{D}(M-C_5H_5)$ получается ряд: $V > Fe > Cr > Co > Ni > Mn$. Следовательно, только для ряда $(C_5H_5)_2Fe$, $(C_5H_5)_2Cr$, $(C_5H_5)_2Co$, $(C_5H_5)_2Ni$ имеется качественное соответствие направлений изменения экспериментальной

величины средней энергии диссоциации связи $M-C_5H_5$ и индекса связи, рассчитанного исходя из электронной структуры металлоценов. Для других рядов органических соединений переходных металлов пока нет расчетов, аналогичных работе ¹¹². Надо полагать, что дальнейшее расширение экспериментальных термохимических исследований обсуждаемых веществ, с одной стороны, и развитие квантовомеханических расчетов электронных характеристик их молекул, с другой стороны, позволят глубже познать закономерности, которым подчиняются энергетические параметры органических соединений металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *W. D. Good, D. M. Faibrother, G. Waddington*, *J. Phys. Chem.*, **62**, 853 (1958).
2. *I. A. Connor, H. A. Skinner, Y. Virmani*, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **68**, 1754 (1972).
3. *I. S. Roberts, H. A. Skinner*, *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 339 (1949).
4. *F. A. Cotton, G. Wilkinson*, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5764 (1952).
5. *K. Мортимер*, Теплоты реакций и прочность связей, «Мир», М., 1964, стр. 196.
6. *P. Schissel, D. I. Mc Addo, E. Hedaya, D. W. Mc Nell*, *J. Chem. Phys.*, **49**, 5061 (1968).
7. *H. S. Hull*, *Inorgan. Chem.*, **6**, 805 (1967).
8. *I. P. Puttemans*, *Ing. Chim. (Belg.)*, **53**, 17 (1971).
9. Термические константы веществ, Справочник, Изд-во ВИНИТИ АН СССР, вып. 1, 1965; вып. 2, 1966; вып. 3, 1968; вып. 4, 1970; вып. 5, 1971; вып. 6, 1972, вып. 7, 1974.
10. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, Справочник, «Наука», М., 1974.
11. *Д. Сталь, Э. Вестрам, Г. Зинке*, Химическая термодинамика органических соединений, «Мир», М., 1974.
12. *P. Gray, A. Williams*, *Chem. Rev.*, **59**, 239 (1959).
13. *E. I. Prosen, W. H. Johnson, F. D. Rossini*, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **36**, 455 (1946).
14. *C. E. Haberman, A. H. Doane*, *J. Chem. Soc.*, **41**, 2828 (1964).
15. *F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levine, J. Jaffe*, *Nat. Bur. Stand. Circ.*, **500**, Washington, 1952.
16. *M. X. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц*, Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ, «Химия», М., 1968, стр. 216.
17. *E. I. Huber, E. L. Head, C. E. Holley*, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1731 (1963).
18. *E. I. Huber, E. L. Head, C. E. Holley*, Там же, **64**, 379 (1960).
19. *E. I. Huber, E. L. Head, C. E. Holley*, Там же, **61**, 497 (1957).
20. *E. I. Huber, E. L. Head, C. E. Holley*, Там же, **60**, 1457 (1956).
21. *R. Reicher*, Werken von net Gennootschap ter befordering der naturgenees helkunde, Amsterdam, v. 2, 1896, p. 296.
22. *E. И. Смагина, Б. Ф. Ормонт*, Ж. общ. химии, **25**, 224 (1955).
23. *A. K. Fischer, F. A. Cotton, G. Wilkinson*, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2044 (1957).
24. *A. Mittasch*, *Z. phys. Chem.*, **40**, 1 (1902).
25. *I. R. Tomlinson*, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2046 (1957).
26. *K. W. Sykes, S. C. Townshend*, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 2528.
27. *I. E. Spice, L. A. Staveley, G. A. Harrow*, Там же, **1955**, 100.
28. *А. Я. Кипнис*, Ж. неорг. химии, **7**, 1500 (1962).
29. *H. A. Skinner*, *Adv. Organometal. Chem.*, **2**, 49 (1964).
30. *Б. В. Демьянчук*, Канд. дис. Белорусский технологич. ин-т, Минск, 1971.
31. *D. R. Bidinosti, N. S. Mc Intyre*, *Canad. J. Chem.*, **45**, 641 (1967).
32. *S. M. Schildcrout, G. A. Pressley, F. E. Stafford*, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1617 (1967).
33. *A. Mittasch*, *Angew. Chem.*, **41**, 827 (1928).
34. *W. A. Roth*, Там же, **42**, 981 (1929).
35. *F. A. Cotton, A. K. Fischer, G. Wilkinson*, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 800 (1959).
36. *M. Trautz, W. Badstubner*, *Z. Elektrochem.*, **35**, 799 (1929).
37. *S. Pignataro*, *J. Organometal. Chem.*, **11**, 571 (1968).
38. *I. A. Connor, H. A. Skinner, Y. Virmani*, *Faraday Symp. Chem. Soc.*, **8**, 18 (1973).
39. *В. И. Чернова, М. С. Шейман, И. Б. Рабинович, В. Г. Сыркин*, Труды по химии и хим. технологиям, Горький, вып. 2, 1973, стр. 43.
40. *D. Lalage, S. Brown, I. A. Connor, H. A. Skinner*, *J. Organometal. Chem.*, **81**, 403 (1974).
41. *D. R. Bidinosti, N. S. Mc Intyre*, *Canad. J. Chem.*, **48**, 593 (1970).
42. *G. A. Junk, H. I. Svec*, *J. Chem. Soc., (A)*, **1970**, 2102.
43. *W. Hieber, G. Brown*, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **618**, 24 (1958).

44. W. Hieber, G. Brown, W. Beck, *Chem. Ber.*, **93**, 901 (1960).
45. W. F. Lautsch, A. Tröber, W. Zimmer, L. Mehner, W. Linck, H. M. Lehmann, H. Brandenburger, H. Körner, H. J. Metzschker, K. Wagner, R. Kaden, *Z. Chem.*, **3**, 415 (1963).
46. Е. В. Евстигнеева, Г. О. Шмырева, *Ж. физ. химии*, **39**, 1000 (1965).
47. К. А. Шарифов, Т. Н. Резухина, Труды Ин-та физики и математики АН АзССР, сер. физ., **6**, 53 (1953).
48. F. A. Cotton, A. K. Fischer, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5168 (1956).
49. D. S. Barnes, G. Pilcher, D. A. Pittam, H. A. Skinner, D. Todd, Y. Virmani, *J. Less-Common Metals*, **36**, 177, (1974).
50. D. S. Barnes, G. Pilcher, D. A. Pittam, H. A. Skinner, D. Todd. Там же, **38**, 53 (1974).
51. D. A. Pittam, G. Pilcher, D. S. Barnes, H. A. Skinner, D. Todd, Там же, **42**, 217 (1975).
52. М. С. Шейман, В. И. Чернова, В. В. Захаров, И. Б. Рабинович, Труды по химии и хим. технологии, Горький, вып. 1, 1974, стр. 78.
53. G. Pilcher, M. I. Ware, D. A. Pittam, *J. Less-Common Metals*, **42**, 223 (1975).
54. I. A. Connor, H. A. Skinner, K. Virmani, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **69**, 1218 (1973).
55. F. A. Adedeji, D. Lalage, S. Brown, J. A. Connor, M. L. Leung, I. M. Pazandrade, H. A. Skinner, *J. Organometal. Chem.*, **97**, 221 (1975).
56. A. Cartner, B. H. Robinson, P. J. Gardner, *J. Chem. Commun.*, **1973**, 317.
57. P. J. Gardner, A. Cartner, R. G. Cunningham, B. H. Robinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **23**, 2582 (1975).
58. D. Lalage, S. Brown, I. A. Connor, H. A. Skinner, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **71**, 699 (1975).
59. G. Wilkinson, P. L. Pauson, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1970 (1954).
60. В. И. Тельной, И. Б. Рабинович, В. Н. Латяева, А. Н. Линева, ДАН СССР, **197**, 1348 (1971).
61. В. И. Тельной, К. В. Кирьянов, В. И. Ермолаев, И. Б. Рабинович, Там же, **220**, 1088 (1975).
62. В. И. Тельной, К. В. Кирьянов, В. И. Ермолаев, И. Б. Рабинович, Труды по химии и хим. технологии, Горький, вып. 4, 1975, стр. 3.
63. G. Wilkinson, F. A. Cotton, J. M. Birmingham, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **2**, 95 (1956).
64. J. T. S. Andrews, E. F. F. Westrum, N. Bjerrum, *J. Organometal. Chem.*, **17**, 349 (1969).
65. A. G. Turnbull, *Austral. J. Chem.*, **20**, 2757 (1967).
66. J. Müller, L. Dor, *J. Organometal. Chem.*, **10**, 313 (1967).
67. П. Е. Гайворовский, Н. В. Ларин, Труды по химии и хим. технологии, Горький, вып. 2, 1973, стр. 74.
68. В. И. Тельной, И. Б. Рабинович, В. Д. Тихонов, В. Н. Латяева, Л. И. Вышинская, Г. А. Раззуваев, ДАН СССР, **174**, 1374 (1967).
69. К. В. Кирьянов, В. И. Тельной, И. Б. Рабинович, А. С. Смирнов, II Всесоюзн. конф. по термодинамике органических соединений, Тезисы докладов, Горький, 1976, стр. 4.
70. К. В. Кирьянов, В. И. Тельной, Г. А. Васильева, И. Б. Рабинович, ДАН СССР, **231**, 130 (1976).
71. J. G. Dillard, R. W. Kiser, *J. Organometal. Chem.*, **16**, 265 (1969).
72. И. А. Ронова, Н. В. Алексеев, ДАН СССР, **174**, 614 (1967).
73. L. Sutton, *Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions*, The Chemical Society, London, 1958.
74. И. А. Ронова, Н. В. Алексеев, Н. И. Гапотченко, Ю. Т. Стручков, *Ж. структ. химии*, **11**, 584 (1970).
75. Методы элементоорганической химии, ред. А. Н. Несмеянов, К. А. Кочешков, «Наука», М., 1974, стр. 186.
76. H. H. Brügelzinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 6182 (1970).
77. В. И. Тельной, И. Б. Рабинович, Труды по химии и хим. технологии, Горький, вып. 2, 1972, стр. 12.
78. И. Б. Рабинович, В. И. Тельной, В. П. Нистратов, Там же, вып. 2, 1972, стр. 30.
79. В. И. Тельной, Там же, вып. 1, 1974, стр. 28.
80. В. И. Тельной, И. Б. Рабинович, К. В. Кирьянов, А. С. Смирнов, ДАН СССР, **231**, 903 (1976).
81. М. А. Х. Грин, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **17**, 435 (1972).
82. В. М. Харчевников, И. Б. Рабинович, Труды по химии и хим. технологии, Горький, вып. 2, 1972, стр. 40.
83. Г. Г. Девятых, И. Б. Рабинович, В. И. Тельной, Г. К. Борисов, Л. Ф. Зюзина, ДАН СССР, **217**, 609 (1974).
84. E. I. Huber, C. E. Holley, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5594 (1953).
85. Г. Г. Девятых, Г. К. Борисов, С. Г. Краснова, ДАН СССР, **203**, 110 (1972).

86. Г. Г. Девятых, Г. К. Борисов, Л. Ф. Зюзина, С. Г. Краснова, Там же, 212, 127 (1973).
87. J. L. Thomas, R. G. Hayes, J. Organometal. Chem., 23, 487 (1970).
88. E. O. Fischer, A. Reckziegel, Chem. Ber., 94, 2204 (1961).
89. E. O. Fischer, X. P. Fritz, Angew. Chem., 73, 353 (1961).
90. В. А. Умилин, В. К. Ванчагова, Изв. АН СССР, сер. хим., 3, 651 (1972).
91. A. K. Fischer, F. A. Cotton, G. Wilkinson, J. Phys. Chem., 63, 154 (1959).
92. E. O. Fischer, S. Schreiner, A. Reckziegel, Chem. Ber., 94, 258 (1961).
93. В. И. Тельной, И. Б. Рабинович, Б. Г. Грибов, А. С. Пашинкин, Б. А. Саламатин, В. И. Чернова, Ж. физ. химии, 46, 802 (1972).
94. В. А. Умилин, И. Е. Федоров, Ю. Б. Зверев, А. В. Горбунова, Труды по химии и хим. технологии, Горький, вып. 4, 1973, стр. 63.
95. S. Pignataro, F. P. Lossing, J. Organometal. Chem., 10, 531 (1967).
96. Г. Г. Девятых, Н. В. Ларин, Г. А. Гайворонский, Ж. общ. химии, 39, 1823 (1969).
97. G. E. Herberich, J. Müller, J. Organometal. Chem., 16, 111 (1969).
98. В. И. Тельной, И. Б. Рабинович, В. А. Умилин, ДАН СССР, 209, 127 (1973).
99. Г. Г. Девятых, В. А. Умилин, Ю. Б. Зверев, Изв. АН СССР, сер. хим., 4, 949 (1969).
100. В. А. Умилин, И. Е. Федоров, В. К. Ванчагова, Там же, 12, 2805 (1971).
101. Г. Г. Девятых, В. А. Умилин, Н. Н. Тютяев, Труды по химии и хим. технологии, Горький, вып. 4, 1973, стр. 55.
102. И. Б. Рабинович, Г. В. Бурчалова, К. В. Кирьянов, В. П. Нистратов, В. И. Тельной, М. С. Шейман, Труды по химии и хим. технологии, Горький, вып. 4, 1975, стр. 57.
103. В. И. Тельной, В. Е. Давидюк, И. Б. Рабинович, Б. Г. Грибов, А. В. Пашинкин, Б. А. Саламатин, Ж. физ. химии, 45, 174 (1971).
104. Г. Г. Девятых, П. А. Гайворонский, Н. В. Ларин, Ж. общ. химии, 43, 1130 (1973).
105. D. C. Bradley, M. T. Hillyer, Trans. Faraday Soc., 62, 2367 (1966).
106. Ю. Х. Шаулов, В. Г. Генчель, Р. М. Айзатуллова, Н. В. Петрова, Ж. физ. химии, 46, 2382 (1972).
107. D. C. Bradley, M. I. Hillyer, Trans. Faraday Soc., 62, 2374 (1966).
108. В. Г. Генчель, Е. А. Волкова, Р. М. Айзатуллова, Ю. Х. Шаулов, Ж. физ. химии, 47, 1133 (1973).
109. M. F. Lappert, D. S. Patil, J. B. Pedley, Chem. Commun., 1975, 830.
110. D. C. Bradley, M. I. Hillyer, Trans. Faraday Soc., 62, 2382 (1966).
111. В. И. Тельной, И. Б. Рабинович, Б. И. Козыркин, Б. А. Саламатин, К. В. Кирьянов, ДАН СССР, 205, 364 (1972).
112. D. R. Armstrong, R. Fortune, P. G. Perkins, J. Organometal. Chem., 111, 197 (1976).

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