

Am-C-0

V 1049

1875

Berthelot M.

Ann. chim. phys., 1875, 4, 8-20

$Zn(CHO_2)_2$, $Zn(CHO_2)_2 \cdot 2H_2O$, $Zn(C_2H_3O_2)_2$,

M $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot nH_2O$, $HgCl_2$, $Cu(CHO_2)_2$,

$Cu(CHO)_2 \cdot 4H_2O$, $Cu(C_2H_3O_2)_2$, $AgC_2H_3O_2$,

$MnC_2O_4 \cdot nH_2O$, $Mn(CHO_2)_2$, $Mn(CHO_2)_2 \cdot 2H_2O$,

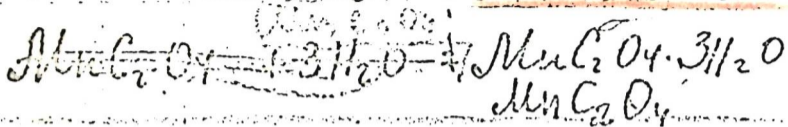
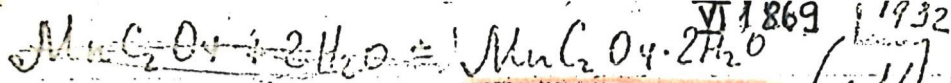
$Mn(C_2H_3O_2)_2$, $Mn(C_2H_3O_2) \cdot 4H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$

Circ. 500

B

(ΔH_f , ΔH_{aq})

see *gammakon.*
see



Smith M. L., Topley B.

J. Chem. Soc. 1932, 1977-9

Heats of formation of the

B V S C.A., 1932, 5254

VII 576 1954

Mn₂ (CO)₁₀ (Tm)

Brimm E.O., Lynch M.A., Jr, Sesny W.J.

J. Amer. Chem., Soc., 1954, 76, N14, 3831-35.

Preparation and properties of
manganese carbonyl.

RX., 1955, N12, 23490

Be,

E. O. R.

V 1029.

1954

H mix, ΔS , ΔH [$Mn(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$,
 $Cu(NO_3)_2$, $ZnSO_4$, $K_2C_2O_4$, $(NH_4)_2C_2O_4$].
 $K [Zn(C_2O_4)_2]^{2-}$, ΔH , $K [Fe(C_2O_4)_2]^{2-}$,
 K , ΔH , $\Delta S [Fe(C_2O_4)_2]^{2-}$, $Mn(C_2O_4)_2]^{2-}$,
 $Co(C_2O_4)_2]^{2-}$, $Ni(C_2O_4)_2]^{2-}$, $Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$,
 $Zn(C_2O_4)_2]^{2-}$]

Лущинский К.Б., Золотарев В.К.
Ф. физ. химии, 1954, 28, № 1292-98
Лущинский К.Б., Золотарев В.К.

VI 1868.

1958

Cr(CO)₃, Mn(CO)₂ (Tm)

Closson R. D., Burbee L. R.,
Eckre G. G.

J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80,
423, 6167-6170.

РЖХ, 1959, 38113. Зар Огур.

Б.

VI 1871.

1958

Mnz (CO)₁₀ (Δ.H₂, Δ.H₂)

Good W.D., Fairbrother D.M.,
Waddington G.

J. Phys. Chem., 1958, 62, n 7,
853-856

PHEX, 1959, 376

semis opuz.
M.

VI 1870.

1960.

Mn₂(CO)₁₀ (P, Δ H_s, Δ H), Mn(CO)₅
(Δ H_f)

Cotton F.A., Monchamp R.R.

J. Chem. Soc., 1960, Febr., 533-
536.

РЖХ, 1960, 76450. Заг. р.к.

B, M.

VI 619

1961

NiC_2O_4 ; MnC_2O_4 , CoC_2O_4

(K_p , ΔZ , ΔH , ΔS , C_p)

Mc Auley A., Namollas G. H.

J. Chem. Soc., 1961, May, 2215-2221.

РХ, 1969, 95 536

Б, Лу

есть оригинал

$\text{Aln}(\text{CO})_{10}$

Mortimer C.T.

1962

ΔH

Oxford - London - New York -
- Paris, Pergamon Press, 1962,
XII (ann.)

Reaction heats and bond strengths.

Based on a series of lectures given
to postgraduate students at a University
of Keele, 1960.

~~(coll. Ch63)~~



$Mn_2(CO)_{10}$

2 Б211. Кристаллическая структура $Mn_2(CO)_{10}$.
Dahl Lawrence F., Rundle Robert E.
The crystal structure of dimanganese decacarbonyl,
 $Mn_2(CO)_{10}$. «Acta crystallogr.», 1963, 16, № 5, 419—
426 (англ.)

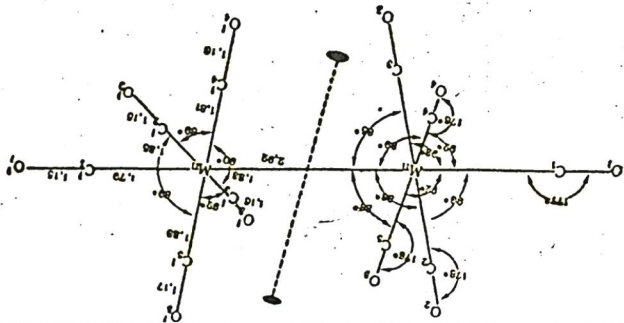
1963

Проведено рентгенографич. (метод Вейссенберга, $\lambda Mo-K\alpha$, Zr-фильтр) уточнение структуры $Mn_2(CO)_{10}$ (I) (РЖХим, 1958, № 3, 7015). Параметры монокл. решетки: a 14, 16, b 7, 11, c 14, 67 Å, β 105°, ρ (выч.) 1,82, ρ (эксп.) 1,75, $Z=4$; ф. гр. $I 2/a$. Структура решена с помощью двумерных проекций Паттерсона, электронной плотности, разностного синтеза Фурье и уточнена методом наименьших квадратов по данным трехмерного синтеза до $R=0,07$ с учетом индивидуальных изотропных температурных факторов. Межатомные расстояния и валентные углы приведены на рис. Стандартные отклонения длин связей: $Mn-Mn$ 0,003, $Mn-C_{(1)}$ 0,014, $Mn-C_{(2)}$ 0,015, $Mn-C_{(3)}$ 0,016, $Mn-C_{(4)}$ 0,016, $Mn-C_{(5)}$ 0,014. Каждый атом Mn октаэдрически координирован 5 карбонильными группами и одним атомом Mn с образованием димерной молекулы с симметрией, близкой к D_{4h} . Средние межмолекулярные расстояния $C-C$ и $C-O$ равны 2,60 и 3,5 Å (внутри полови-

X. 1964.2

Сел.
МФФ.

ны димера), 3,0 и 3,3 А (между двумя симметричными димерами). Межмолекулярные связи О—О 3,05, С—О 3,2 А. Димеры I на проекции хz в направлении Мп—Мп параллельны друг другу и образуют углы 42° и 63° с осями а и с соответственно. Расстояние Мп—Мп на 0,5 А длиннее суммы ковалентных радиусов, что объяснено локализацией отрицательного заряда на атомах Мп. Н. Баталиева



1964

VI, VII w.

VI-4490

Органические производные
карбониллов

Mn, Re, Fe, Co, (Tm, Tb)

King R.B.

Advances in Organometallic Chemistry,
1964, 157-56, m.2.

Alkali Metal Derivatives of metal carbonils.

Be,

ЕСТЬ Ф. Н.

$Zn(COO)_2$, $Fe(COO)_2$, $Ca(COO)_2$, $Mn(COO)_2$ 6 7 1967
(ΔH_f , ΔZ_f , ΔS_f) $\bar{14860}$

Бернардели А.Е., Пасечник М.С., Тулюнова Т.Я.
Научн. тр. Ленингр. лесотехн. акад., 1957,
№108, 144-148

Основные термодинамические величины, характеризующие образование оксалатов при различных температурах.

Р.И. Хвост, 1968
176800

М, В (Ф) 8

[Mn(C₂O₄)₁]

[Mn(C₂O₄)₂]²⁻

[Mn(C₂O₄)₃]⁴⁻

Kyem.

Ancescu T.

Macovschi M.

4- An. Univ. Bucuresti,
Ser. Stiint. Natur.

Chim., 16, N1, 77

I [Cul. Col - C-romul.]

1967

$Mn_2(CO)_{10}$

Svec H., Junk G.A.

1967

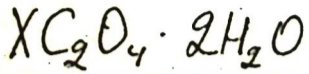
J. Amer. Chem. Soc., 89, N12, 2836

Первые комплексные и гетеро-
мерные $Mn_2(CO)_{10}$, $Re_2(CO)_{10}$,
 $ReCl_4(CO)_{10}$.

[Cu. $Mn_2(CO)_{10}$]^{III}

1967

VI 6876



($X = Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Mg$)²⁺

(кр. сур)

Schmittler H.,

Monatsber. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin,

1967, 9, 445-462

ms

серб кр к

1968

Mn₂(CO)₁₀

18 В42. Химия карбонила марганца. Андри-
мов-К. Н., Иогансон А. А., Колобова Н. Е.
«Успехи химии», 1968, 37, № 3, 380—408
Обзор. Библ. 229

2.1968.18

$Mn_2(CO)_{10}$ (струк. параметры) VII 2870 1968

Тамоченко Н.И., Алексеев Н.В., Анисимов
К.Н., Коалова Н.Е., Рогова И.А.,

Ж.С. Струк. Уилми, 1968, 9(5), 892-У.

Электронно-дифракционное исследование -
ние структуры молекулы дидекарбо-
нила марганца

СД, 1969, 70, 14, 15082У

10



1968

$Mn(CO)_{10}$

Т
ш

89-111-2
89-111-28

15 В12. Удобный метод получения димарганецдекакарбонила из недорогих исходных реагентов при атмосферном давлении. King R. B., Stokes J. C., Kogepowski T. F. A convenient synthesis of dimanganese decacarbonyl from inexpensive starting materials at atmospheric pressure. «J. Organometallic Chem.», 1968, 11, № 3, 641—643 (англ.)

Описано получение $Mn_2(CO)_{10}$ (I) кипячением смеси $(MeC_5H_4)Mn(CO)_3$ и металлич. Na в диглиме (диметилловом эфире диэтиленгликоля) с одновременным барботированием через смесь газ. CO. Затем добавляют 2-пропанол и при охлаждении 85%-ный р-р H_3PO_4 . Выпадает осадок смеси I + Na_3PO_4 ; последний удаляют промыванием гор. водой. Получают желтый I, к-рый очищают перекристаллизацией из кипящего толуола и сублимацией при 70—80°/0,1. Выход I 16—20%; т. пл. I 153—4°.

Т. Б. Ильина

x. 1968. 15

MnCO₃, Mn(CO₃)₂²⁻, Mn(CO₃)₂ (кп) 1968

VII 5775 X

Станчева П.

Каулин. тр. Висш. геол. ин-т - Пловдив,
1968, Б, N1, 99-105 (болг.).

За оксидираните колински на станчева
в разтвор.

Колинските остатъци ~~на станчева~~ в разтвор
РНУ Хим., 1969

12 В 113

0'8 В, ду (ор)

$Mn_2(CO)_{10}$

Bp - 3799 - VII

1969

(6642u) Solubility of manganese carbonyl and $Mn(CO)_3(C_2H_5)$ in iron pentacarbonyl. Baev, A. K. (Beloruss. Tekhnol. Inst. im. Kirova, Minsk, USSR). *Vesti Akad. Navuk Belarus. SSR, Ser. Khim. Navuk* 1969, (4), 131-4 (Russ). The vapor pressure of $Fe(CO)_5$ was detd. over solns. of $Fe(CO)_5$ and $Mn_2(CO)_{10}$ and $Mn(CO)_3(C_2H_5)$ (I). The enthalpy and entropy of soln. of $Mn_2(CO)_{10}$ and I in $Fe(CO)_5$ were calcd. from the exptl. data and compared with similar data for solns. of $Mn_2(CO)_{10}$ and I in $Ni(CO)_4$. Harry Watts

ΔH_{soln}

ΔS_{soln}

6 $Fe(CO)_5$

+1

C.A. 1970

72.2



$Mn(CO)_5$ } (S.H., D.)
 $Co(CO)_4$ }

f b
VI 7296 1970

$Mn_2(CO)_{10}$ } (J, A.P. (unpub.)) D)
 $Co_2(CO)_8$ }

Bidinosi D.R., McIntyre N.S.,
Can. J. Chem. 1970, 48, 44, 593-593 (only)

Mass spectrometric study of the thermal decomposition of dimanganese deca carbonyl and dicobalt octa carbonyl.

Pu Xu, 1970, 18592

W Q.T. Q.K. ⊕

$Mn_2(CO)_{10}$

VII-5086

1970

5 Б972. Термодинамическое изучение карбонила марганца. Демьянчук В. В. «Общая и прикл. химия. Респ. межвед. научн. и научно-техн. сб.», 1970, вып. 3, 161—163

Статическим методом с мембранным нуль-манометром измерено давл. пара $Mn_2(CO)_{10}$ в интервале т-р 78—190°. Установлены термодинамич. характеристики процессов сублимации, испарения, плавления $Mn_2(CO)_{10}$ и т-ры его плавления и кипения. Автореферат

P;

термодинамика

X. 1971. 5

$\ln(\text{CO})_5$

VII - 5086

1970

P

(103801u) Thermodynamic study of manganese carbonyl.
Dem'vanchuk, V. V. (USSR). *Obshch. Prikl. Khim.* 1970, No.
3, 161-3 (Russ). Satd. vapor pressure (in torr) over $\text{Mn}(\text{CO})_5$ is
expressed by the equations: $\log P = -(3427.32/T) - 6.8197$
(temp. 78-155°) and $\log P = -(3167.21) + 6.2819$ (temp.
155-90°). Consequently, parameters of melting: $\Delta H^\circ = 1.19$
kcal/mole and $\Delta S^\circ = 2.45$ entropy units, m.p. = $155 \pm 0.5^\circ$
and b.p. = $232.8 \pm 0.5^\circ$. — M. Dokladal

$\Delta H_m,$
 T_m

C. d. 1971. 74.20.

$M_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$

VII-4950

1970

ΔG_{t2}

K_{guc}

81253s Oxalates of some bivalent metals. II. Determination of solubility products of dihydrated oxalates of manganese, iron, cobalt, nickel, and zinc. Deyrieux, Richard; Peneloux, Andre (Lab. Chim.-Phys., Centre Univ. Marseille-Luminy, Marseilles, Fr.). *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1970, (6), 2160-5 (Fr). Free energies for the irreversible $\beta\text{-}MC_2O_4 \cdot 2H_2O \rightarrow \alpha\text{-}MC_2O_4 \cdot 2H_2O$ transformation, -241 cal/mole for $M = Fe$ and -187 cal/mole for $M = Co$, were calcd. from soly. products of the oxalates. Soly. products and dissoen. const. of the α and β allotropes of $MC_2O_4 \cdot 2H_2O$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni, \text{ or } Zn$) in aq. H_2SO_4 were detd. at 25° for ionic strengths 10^{-3} - 10^{-1} g-ion/l. The complex $H_2MC_2O_4SO_4$ was detected, and dissoen. const. at $\mu = 0$ were detd.

FBJF

(+4)

C.A. 1970.V3.16



$[Mn(C_2O_4)_2]^{2-}$

ВР-VII-4703

1970

14 В140. Изучение комплексных оксалатов марганца (II) методом растворимости. Смышляев С. И., Войтко Л. М., Тарасенко А. Г. «Изв. высш. учебн. заведений. Пищ. технол.», 1970, № 1, 49—50

Для определения состава и устойчивости комплексного иона в р-ре применялся ограниченно-логарифмич. метод расчета. Показано, что в интервале изученных конц-ий р-ров оксалатов Na и K комплексный ион имеет состав $[Mn(C_2O_4)_2]^{2-}$. Определено значение константы нестойкости иона, к-рое в опытах с $Na_2C_2O_4$ и $K_2C_2O_4$ соотв. равно $1,5 \cdot 10^{-6}$ и $2,5 \cdot 10^{-6}$. Резюме

К нестойкости

X. 1970.

14

1970

 MnC_2O_4

8500u Manganese(II) monooxalate complex studied by the solubility method. Smyshlyaev, S. I.; Voitko, L. M.; Vashchenko, L. A. (USSR). *Tr. Krasnodar. Politekh. Inst.* 1970, No. 29, 34-6 (Russ). By using the soly. method (Dejchman, E.N., et al., 1966), the Mn(II) monooxalate complex was studied. The weighed amts. of CoC_2O_4 were added to the $MnSO_4$ solns. of various concns. and the mixts. were equilibrated at 25° for ~ 3 hr with stirring. A const. ionic strength was maintained by adding KNO_3 . The equil. concns. were detn. by titrn. The exptl. conditions were kept for the monocomplex MnC_2O_4 to be formed. The mean no. of ligands as detd. from the soly. data was 0.81. The instability consts. of the complex were also calcd. The mean value (5.7×10^{-2}) differs from the value from the literature (1.5×10^{-4}), the disagreement being explained by the different ionic strengths of the solns. Jan J. Linek

(К нестоб.)

C. A. 1973, 78, N 2.

РВТе - ИнТе (физ. групп.) VII 5076/1970

Ванярхо В.Т., Зюманов В.И.,

Новосёлова А.В.,

Уч. Акад. Наук СССР, Нерг. Матер
1970, б, № 8, 1534-5 (русск.)

Система телури елемента -
телури партама.

6

Б

(9)


СФ 1970, 73, N 18, 92039С

param E_g , T ($Mn(CO)_{10}$, 7 1971
VI 5297

$Te(CO)_{10}$, $Re_2(CO)_{10}$, $(OC)_5MnRe(CO)_5$

Brown D.A., Chambers W.J., Fitzpatrick
N.J., Lawlinson R.N.,

J. Chem. Soc., 1971, A, 15, 720-725 (a,ii)

Molecular orbital theory of organo-
metallic compounds. Part XII. Nature
of metal-metal bonding in some binuc-
lear metal carbonyls. 

Pu Yau, 1971, 13525

W 10

Rep XVI - 2485 1971

Mn $\text{CaDy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Fe $\text{CaDy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Co $\text{CaDy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Ni $\text{CaDy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Zn $\text{CaDy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

(C, mepmos. cb-ba)

Deysioux R.,

Thèse doct. sci.
phys. Fac. sci. Univ.
Aix. Marseille,
● 1971, 223p.

$Mn_2(CO)_{10}$

ВФ-6140-VII

1971

Р,
 ΔH_s ;
 ΔH_f

24 Б942. Термодинамическое исследование карбонил-
лов подгруппы марганца. Демьянчук В. В., Ба-
ев А. К., Колобова Н. Е., Анисимов К. Н. «V
Междунар. конгресс по металлоорган. химии, 1971. Тези-
сы докл. Т. 2». Б. м., 1971, 275—276 (рус.), 277—278
(англ.)

В интервале $t-p$ 100—210° проведено тензиметрич. изу-
чение давл. насыщ. пара $Mn_2(CO)_{10}$ (I), $Re_2(CO)_{10}$ (II)
 $MnRe(CO)_{10}$ (III) статич. методом с мембранным нуль-
манометром в условиях, исключающих термич. разложе-
ние. ΔH°_T и ΔS°_T процессов сублимации и испарения вы-
числены для I, II, III и оценены для $Mn(CO)_5$ и $Re(CO)_5$.
Оценены также энтропии и теплоты образования моле-
кул I, II, III и $Tc_2(CO)_{10}$ из атома металла и CO. Ре-
зультаты табулированы. Л. Гузей

X. 1971.24

+2



Mn(C₂O₄)

ВФ-5937-VII

1971

Кс
19 В30. Хронопотенциометрия. II. Восстановление комплексов на плоском ртутном электроде. Обратимое, квазиобратимое и необратимое (восстановление). Ver-dier Edgar, Bennes René. Chronopotentiométrie. II. Réduction de complexes sur une électrode plane de mercure. Réversibilité, quasi-réversibilité, irréversibilité. «J. chim. phys. et phys.-chim. biol.», 1971; 68, № 4, 605—613 (франц.; рез. англ.)

Рассмотрены зависимости изменения потенциала в хо-

X. 1971. 19



Кс

де обратимого, квазиобратимого и необратимого восстановления комплексов на плоском Hg-электродe. Восстановление комплексов Zn с роданидом является квазиобратимым процессом. Вычислены значения последовательных констант образования комплексов при 25°, ионной силе р-ра 1,5 М (NaClO₄), равные 3; 13,5; 0 и 214. Вычислены коэф. диффузии индивидуальных ионов. Рассмотрена схема необратимого восстановления комплексов Mn²⁺ с C₂O₄²⁻. Вычислена константа образования Mn(C₂O₄) lgβ=3,05. Сообщ. I см. РЖХим, 1971, 1В229.
С. У. Крейнгольд

$Mn_2(CO)_{10}$

1972

89487v Allotropic transformation of dimanganese decacarbonyl. Gross, Maurice; Lemoine, Paul (Lab. Electrochim. Chim. Phys. Corps Solide, Univ. Louis Pasteur, Strasbourg, Fr.). *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1972, (12), 4461-3 (Fr). DTA and x-ray diffraction measurements in $Mn_2(CO)_{10}$ showed a reversible structural change at $64-5^\circ$. The same change is expected for $Tc_2(CO)_{10}$. No such a change is apparent in bis(cyclopentadienylmolybdenum) carbonyl.

(T+2)

1601-111X

C.A. 1973, 78 N 14.

$Mn_2(CO)_{10}$

1972

10 B886. Об аллотропном превращении димарганец-декакарбонила. Gross Maurice, Lemoine Paul. Sur une transformation allotropique du dimanganèse dé-carbonyle. «Bull. Soc. chim. France», 1972, № 12, 4461—4463, II (франц., рез. англ.)

Tt2

С применением методов ДТА и высокот-рной рентгенографии (камера Гинье-Ленне) установлено, что $Mn_2(CO)_{10}$ (I) при $64-5^\circ$ в атмосфере Ag, N_2 , на воздухе и в O_2 , испытывает обратимое полиморфное превращение. Предположено, что аналогичное превращение испытывает и $Tc_2(CO)_{10}$. Бициклопентадиенил-молибденкарбонил не испытывает полиморфных превращений при нагревании. Приведены значения $I, d hkl$ низкот-рной и I, d высокот-рной модификаций I. М. Б. Варфоломеев

1601 - 1091
XVII - 111X

ж. 1973. № 10

(+1) X

$Mn_2(CO)_{10}$
 $(C_2H_5)Mn(CO)_3$
 $(CO)_5MnCl$
 $(CO)_5MnBr$
 $(\Delta H\phi)$

Тельнов В.И. 1972
Рабинович И.Б.
Тур. химии и хими.
технол. (Зорьки)
1972, 2(31) стр 12-29

(ж. в карт.)

$Mn_2(CO)_{10}$

оттиски 2331

1973

⑤

9 Б726. Температурная зависимость теплоемкости карбониллов марганца и рения. Бурчалова Г. В., Шейман М. С., Сыркин В. Г., Рабинович И. Б. «Тр. по химии и хим. технол.» (Горький), 1973, вып. 2(33), 41—42

$C_p \approx S_f 298$

В области T -р 60—300 К измерена теплоемкость тв. карбониллов $Mn_2(CO)_{10}$ (I) и $Re_2(CO)_{10}$ (II). Содержание примесей в изученных образцах составляло 0,2—0,3 вес.%. Ср. отклонение эксперим. точек от усредняющих кривых $C_p = f(T)$ не превышало 0,2%. В области 60—300° К с шагом 10° табулированы значения C_p , $H_T^\circ - H_0^\circ$, S_T° и $-(G_T^\circ - H_0^\circ)$. Соответствующие величины при 60 и 298,15° К составили: I 33,25 и 96,73 кал/град·моль, 0,839 и 16,97 ккал/моль, 22,07 и 117,6 э. е., 0,485 и 18,09 ккал/моль; II 35,85 и 96,13; 0,915 и 17,49; 24,07 и 122,8; 0,529 и 19,12. Экстраполирование C_p в область 0—60° К проводилось по уравнениям $C_p = 4,5D(195,9/T) + 6,5E(141,2/T) + 6,85E(150,3/T)$ и $4,65D(186,0/T) + 6,85E(137,1/T) + 6,9E(138,1/T)$ для I и II соответственно.

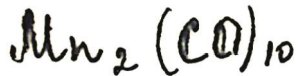
41

4

ж. 1974

№ 9

А. Гузей



СТУДЕН 2331

1973



149417a Temperature dependence of the specific heat of manganese and rhenium carbonyls. Burchalova, G. V.; Sheiman, M. S.; Syrkin, V. G.; Rabinovich, I. B. (USSR). *Tr. Khim. Khim. Tekhnol.* 1973, (2), 41-2 (Russ). Heat capacity (C_p), enthalpy, entropy, and free energy are given for $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ and $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ at 60-300°K. The C_p was detd. calorimetrically and the remaining functions were calcd.

(C_p , $H_T - H_0^\circ$,
S, ΔG)

(+1)

18

C.A. 1974. 80. N26

Мн-карбонаты

1973

Шейман М. С.
и др.

Ср:

Сб. "Шестьдесят лет. Конгр.
по калориям. Раешиф.

ΔH; ΔS;

ΔG

тезисы докл." Мюнхен.
1973, 408.

Сем. В-карбонаты, I)

MnC₂O₄

XU-9742

1975

1 Б906. Определение основных термодинамических параметров компонентов сложной равновесной химической системы. Deugieux Richard, Canals Evelyn. Détermination des grandeurs thermodynamiques des constituants d'un système chimique complexe à l'équilibre. «J. chim. phys. et phys.-chim. biol.», 1975, 72, № 6, 793—798 (франц.; рез. англ.)

Разработана методика расчета констант равновесия в сложных хим. системах применительно к машинной обработке эксперим. данных. В интервале 5—40° исследована р-римость дигидратов оксалатов Mn, Fe, Co, Ni, Zn в серной к-те конц-ии $0,5 \cdot 10^{-3} - 10^{-2}$ М. С использованием лит. данных о термодинамич. параметрах образования ионов в р-ре рассчитаны энергии Гиббса, энтальпии и энтропии образования оксалатов в тв. состоянии, дигидратов оксалатов и комплексов $MC_2O_4 \cdot aq$ и $MH_2C_2O_4 \cdot SO_4 \cdot aq$ в р-ре (M=Mn, Fe, Co, Ni, Zn). Результаты расчета р-римости оксалатов в серной к-те по предложенной методике сопоставлены с эксперим. данными и отмечено хорошее совпадение.

П. М. Чукуров

(+4)

ΔG_f
 ΔH_f
 ΔS_f

Р 1976 N 1

Mn C₂O₄ (aq) / MnH₂C₂O₄ · SO₄ aq

1975

153269h Determination of the values of thermodynamic constants for constituents in a complex chemical equilibrium. Deyricux, Richard; Canals, Evelyne (Lab. Chim. Phys., U.E.R. Sci. Luminy, Marseille, Fr.). *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* 1975, 72(6), 793-8 (Fr). An original method to refine the logarithm of the equil. consts. of formation is proposed. The automatic calcn. of the compn. of the complex chem. system is necessary. The values of std. free energy and heat of formation and entropy for the dihydrated oxalates of divalent metals (Mn, Fe, Co, Ni and Zn) and the complexes MC_2O_4 aq and $MH_2C_2O_4SO_4$ aq are detd. by use of solubilities in a wide range of sulfuric acid solns. ($0.5 \cdot 10^{-3}$ to 10^{-2} mole.l⁻¹) at 5 to 40°.

ΔG_f, ΔH_f

24742
54

c Fe, Co, Ni, Zn.

C. & 1975, 83N18

(H)

☒

$MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$

MnC_2O_4

ΔH_f

1976

24 Б853. Термохимическое исследование разложения дигидрата оксалата марганца (2+). Brown M. E., Dollimore D., Galwey A. K. A thermochemical investigation of the decomposition of manganese (II) oxalate dihydrate. «Proc. 1st Eur. Symp. Therm. Anal., Salford, 1976.» London e. a., 1976 248—251 (англ.)

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследовано термич. разл. и окисление $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ (I) и MnC_2O_4 (II), полученного обезвоживанием I нагреванием в вакууме и на воздухе. Энтальпия дегидратации I в азоте (начало 380 К, максимум 420 К) составила 130 ± 5 кдж/моль I или 65 ± 3 кдж/моль H_2O . Расхождение с величиной 62 кдж/моль I, полученной из ΔH (обр.) I и II объяснено неопределенностью ΔH (обр., II), зависящей от предыстории образца. Собственное значение ΔH (обр., II) = -1012 кдж/моль сравнимо с лит. -1080 кдж/моль. Энтальпия экзотермич. р-ции окисления I в O_2 (начало 530 К, максимум 605 К) составила -300 кдж/моль I. Расчет с использованием собств. и лит. значения ΔH (обр., II) дает -256 и -188 кдж/моль I соотв. в

Х. 1978, №24

предположении, что остаточный продукт Mn_2O_3 . Причина расхождения — неопределенность стехиометрич. и фазового (γ - или α - Mn_2O_3) состава продукта, к-рая зависит от скорости нагрева. Началу эндотермич. разл. II в N_2 отвечает 630 К, главный пик на кривой ДСК 715 К, за к-рым идет два незначит. максимума при 742 и 780 К. Энтальпии разл. обоих образцов II одинаковы. При меньшей скорости нагрева 3-й максимум почти исчезает. Энтальпия разл. 250 кдж/моль отличается от величин 123 и 191 кдж/моль, вычисленных с использованием собственных и лит. значений ΔH (обр., II), в предположении, что образуется MnO . Наличие в газ. продуктах разл. до 5% CO_2 и пирофорность тв. остатка заставляет предполагать частичное восстановление MnO . Это, однако, не согласуется с данными по потере веса II, что возможно связано с окислением продукта разл. при взвешивании. А. Б. Кисилевский

$MnO_2 \cdot 2H_2O$

1976

87: 91656d A thermochemical investigation of the decomposition of manganese(II) oxalate dihydrate. Brown, M. E.; Dollimore, David; Galwey, A. K. (Chem. Dep., Rhodes Univ., Grahamstown, S. Afr.). *Proc. Eur. Symp. Therm. Anal.*, 1st 1976, 248-51 (Eng). Edited by Dollimore, David. Heyden: London, Engl. Differential scanning calorimetry was used to study the thermochem. of dehydration, decompn., and oxidn. of manganese(2+) oxalate dihydrate [6556-16-7]. The enthalpy of dehydration is 65 ± 3 kJ/(mol water). The value calcd. from the literature std. enthalpies is 31 kJ/(mol water); the discrepancy is due to uncertainty in the value of ΔH^0_f . The enthalpy of the exothermic reaction in O is -300 kJ/(mole oxalate). This does not agree with the estd. value assuming Mn_2O_3 to be final product. The decompn. is in 3 stages. The respective enthalpy values are calcd.

$\Delta H_{\text{dehydrat}}$

C. A. 1974. 87 W 12

$Mn(CO)_5$

1976

$Mn_2(CO)_{10}$

10 Б901 Деп. Термодинамическое исследование системы $Mn-C-O$ с целью выяснения возможности образования $Mn(CO)_5$ и $Mn_2(CO)_{10}$ из марганца и окиси углерода. Сахнев А. С., Голосова Р. М., Балакирев Д. А., Михеев Е. П. М-во хим. пром-сти. М., 1975. 8 с., библиогр. 8 назв. (Рукопись деп. в ОНИИТЭхим г. Черкассы 7 янв. 1976 г., № 723/76 Деп.).

Вычислены константы равновесия р-ций образования нек-рых соединений Mn , в частности $Mn(CO)_5$, $Mn_2(CO)_{10}$, MnO в интервале т-р 298—1500° К. На ЭВМ «Мир-1» рассчитаны характеристики термодинамич. равновесия системы $Mn-C-O$ в интервале т-р 298—1500° К и давл. 1—400 ат. Показано, что образование $Mn(CO)_5$ и $Mn_2(CO)_{10}$ непосредственно из металлич. марганца и окиси углерода в условиях термодинамич. равновесия системы $Mn-C-O$ практически невозможно.

Автореферат

расчет
равновесия
состава

X 1976 N 10

$Mu_{12}(CO)_{10}$

[* 48-18943]

1977

Battiston G., et al

J. Organomet. Chem. 1977,
131, 445-52.

● (cm. $Ni(CO)_4$) I

(ΔH)

$MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ ВР-ХVII-3005 1977

3 Б823. Термохимия разложения дигидрата оксалата двухвалентного марганца. Brown Michael Ewart, Dollimore David, Galwey Andrew K. The thermochemistry of the decomposition of manganese(II) oxalate dihydrate. «Thermochim. acta», 1977, 21, № 1, 103—110 (англ.)

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучено термич. разл. $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ (I). Термич. разл. I в среде N_2 происходит в 2 стадии: отщепление воды при $380-420^\circ C$ и разл. с образованием MnO при $630-715^\circ K$. Разл. I в среде O_2 происходит аналогично по первой стадии, но вторая стадия, соотв-щая окислению MnO , происходит при $530-605^\circ K$. Энтальпия дегидратации в N_2 и O_2 составляет 130 ± 5 кдж/моль безводн. I, энергия активации дегидратации $70-100$ кдж/моль. Продуктом окисления является $\gamma-Mn_2O_3$, хотя не исключено образование др. оксидов. Энтальпия разл. безводн. I составляет 250 ± 25 кдж/моль, энтальпия окисления -300 ± 10 кдж/моль. Л. Г. Титов

$\Delta H_{T_2}; T_{T_2}$

2, 1978,
№3

$Mn_2(CO)_{10}$ (2)

Omnuck 14219

1978

Behrens R. G.,

$D_0(M-CO)$

7. Less-Common Met.

ΔH_f°

1978, 58, 47-54.



$Mn_2(CO)_{10}$

світ 20123

1980

ом. 15440

Баев А. К.

Життєва
у

життєва
процесов
разов.

превращ.

Життєва и життєво-

технология.

1980, Минск, выпуск

● 15, 8-14.

$Mn_2(CO)_{10}$

1984

14 Б3040. Гетероядерные равновесия некоторых диметаллдекакарбониллов. Scrambling equilibria of some dimetal decacarbonyls. Marcomini Antonio, Poë Anthony. «J. Chem. Soc. Dalton Trans.», 1984, № 1, 95—97 (англ.)

При 170—190°С в декалине определены константы равновесия K для р-ции $[Mn_2(CO)_{10}]$ (I) + $[Re_2(CO)_{10}]$ (II) \rightleftharpoons $2[MnRe(CO)_{10}]$ (III) в широком интервале конц-ий карбониллов. Значения K при 170 и 190°С равны $1,40 \pm 0,02$ и $2,13 \pm 0,02$ соотв. Величины ΔH^\ominus и ΔS^\ominus составили $34,4 \pm 1,3$ кДж/моль и $80,3 \pm 2,9$ Дж/К·моль. Рассмотрены данные по энергиям связи М—М в I—III. Сделан вывод, что связь Re—Re более прочна, чем этого следовало бы ожидать из простой экстраполяции энергии связей Mn—Mn и Mn—Re. По оценке эта доп. стабилизация равна 34 кДж/моль. Р. Г. Сагитов

Kp;

(4)

х. 1984, 19, N 14

$Mn(CO)_5(Ph)$

1985

23 Б1129. Изучение энергетики ионизации и термохимических свойств $Mn(CO)_5(бензил)$ методами ионного циклотронного резонанса и фотоэлектронной спектроскопии. Заключение о прочности связи марганец—марганец в $Mn_2(CO)_{10}$. Ion cyclotron resonance and photoelectron studies of the ionization energetics and thermochemical properties of $Mn(CO)_5(benzyl)$. Implications for the manganese—manganese bond strength in $Mn_2(CO)_{10}$. Simões J. A., Schultz J. C., Beauchamp. «Organometallics», 1985, 4, № 7, 1238—1242 (англ.)

ΔH°
(+2)

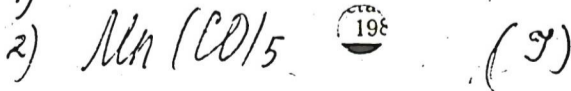
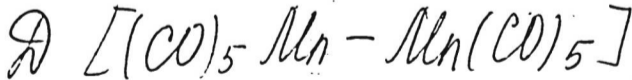
В фотоионизационном масс-спектре $Mn(CO)_5CH_2Ph$ (I) присутствуют пики молек. ионов, а также малоинтенсивные пики свободной окиси углерода. Адиабатич. потенциал ионизации (ПИ) I составляет $7,48 \pm \pm 0,03$ эВ. При 260° происходит существенное изменение фотоэлектронного спектра, обусловленное термич. образованием координационно ненасыщ. продукта пи-

X. 1985, 19, № 3

на об

ролиза — $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CH}_2\text{Ph}$, ПИ к-рого $< 7,25$ эВ. На основе этих значений прочность связи $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CH}_2\text{PhCO}$ оценена в ~ 15 ккал/моль. Отсутствие среди продуктов пиролиза $\text{Mn}(\text{CO})_5$ свидетельствует о более высокой прочности связи $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{—CH}_2\text{Ph}$. Проведены измерения энергий появления основных фрагментных ионов при ионизации I в спектрометре ИЦР, из к-рых рассчитаны $\Delta H_f^\circ[\text{Mn}(\text{CO})_5]_r$, $D[(\text{CO})_5\text{Mn—Mn}(\text{CO})_5] = 169$ и 41 ± 9 ккал/моль соотв.)¹⁾ а также ПИ $\text{Mn}(\text{CO})_5$ (7,7 эВ). Изучены ион-молек. р-ции I с ионами Mn^+ , $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CHF}^+$ и $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CH}_3^+$. Во всех случаях наблюдается образование ионов $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CHPh}^+$. Молек. ионы I не вступают в р-цию обмена водорода с D_2 .

Д. В. Загоревский



$Mn_2(CO)_{10}$

1986

У 17 Б3035. Определение энергии связи $Mn-Mn$ в $Mn_2(CO)_{10}$ с использованием импульсной фотоакустической калориметрии с разрешением по времени. The determination of the $Mn-Mn$ bond strength in $Mn_2(CO)_{10}$ using pulsed time-resolved photoacoustic calorimetry. Goodman J. L., Peters K. S., Vaida V. «Organometallics», 1986, 5, № 4, 815—816 (англ.)

Для хорошо изученного процесса фотолиза $Mn_2(CO)_{10}$ (I) в орг. р-рителях, протекающего по 2-м параллельным схемам $I=2 Mn(CO)_5$ и $I=Mn_2(CO)_9+CO$, по лит. данным квантовые выходы (Φ) приняты равными 0,3 и 0,1. Методом пульсирующей фотоакустич. калориметрии с продолжительностью импульса 25 пс определена суммарная энтальпия (ΔH) фотолиза I в гексане, циклогексане, ТГФ и ацетонитриле. Величины (ΔH) ± 1 ккал/моль составили 14,0, 13,6, 11,9 и 11,5 ккал/моль соотв. Расчет энергии связи $D(Mn-Mn)=38,0\pm 5$ ккал/моль проведен с учетом $D(Mn-CO)=36\pm 2$ ккал/моль.

$D(Mn-Mn)$

X. 1986, 19, № 17

П. М. Чукуров

$Mn_2(CO)_{10}$ [Om. 25557] 1986

Harel Y., Adamson A.W.,

J. Phys. Chem., 1986,

Δ_2H ; 90, N 25, 6693-6696.

Mn(CO)₅

1992

15 52035. Структура $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{I}$. Pentacarbonyliodoman-ganese(I) /Blake A. J., Johnson B. F. G., Sieker A. //Acta crystallogr. C.—1992.—48, № 9.—С. 1708—1709.—Англ.

Проведен РСТА (λ Mo, анизотропный МНК по 308 от-ражениям до R 0,0117) при t-ре 150 К соед. $\text{Mn}(\text{CO})_5$ (I), полученного при совместной сублимации $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ и CH_3I при 333—343 К в вакууме. Кристаллы I ромбич., a 7,4783, b 10,810, c 10,731 Å, Z 4, ρ (выч.) 2,465, ф. гр. Стст. Атомы Mn в структуре I находятся в октаэдрич. координации из 5 атомов С групп CO и атома I. Симмет-рия такой постройки приближается к C_{4v} . Экваториальные группы CO слегка наклонены к атому I. Аналогичное строение имеют $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$, $\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}$, $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$. Меж-атомные расстояния в структуре I: Mn—I 2,6940, Mn—C 1,887, C—O 1,121—1,133, углы IMnC 86,9, CMnC 88,3—173,8, MnCO 178,1°.

С. С. Мешалкин

структура

X. 1993, N 15

?/1999

F: Mn₂(CO)₁₀

P: 1

131:206152 Excitation Energies for Transition Metal Compounds from Time- Dependent Density Functional Theory. Applications to MnO₄⁻, Ni(CO)₄, and Mn₂(CO)₁₀.

Gisbergen, S. J. A. van; Groeneveld, J. A.; Rosa, A.; Snijders G.; Baerends, E. J. (Section Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam 1081 HV, Neth.). J. Phys. Chem. A, 103(34), 6835-6844 (English The first time-dependent d. functional theory (TDDFT) calcns. on the spectra of mols. contg. transition metals are reported. Three prototype are considered, of which the assignments are controversial:

MnO₄⁻, Ni(CO) Mn₂(CO)₁₀. The TDDFT results are comparable in accuracy to the most elab ab initio calcns. and lead to new insights in the spectra of these mols. some cases, the presented TDDFT results differ substantially, in both the ordering and the values for the excitation energies, from the older DFT m for the calcn. of excitation energies: the .DELTA.SCF approach. For the Mn₂(CO)₁₀ mol., the presented results are the highest-level theor. result published so far. Over all, the results show that TDDFT can be a very us tool in the calcn. and interpretation of the spectra of transition metal

Mn CO₃

2000

F: MnCO₃ (Термич. разложение)
P: 1

02.13-19B3.59. Термическое разложение чистых карбоната марганца и тетраги молибдата аммония и их смесей. Thermal decompositions of pure and mixed manganese carbonate and ammonium molybdate tetrahydrate / Shaheen W. M., M. M. // J. Therm. Anal. and Calorim. - 2000. - 59, N 3. - С. 961-970. Англ.

С использованием методов ДТА, ТГА и РСТА исследовано термическое разложение чистых карбоната марганца и тетрагидрата молибдата аммония и их смесей в молярных отношениях 3:1, 1:1 и 1:3. Найдено, что карбонат марганца разлаг в интервале температур 300-1000°С с образованием промежуточных

соединений $MnO[2]$, $Mn[2]O[3]$ и $Mn[3]O[4]$. Тетрагидрат молибдата аммония при нагревании сначала теряет кристаллизационную воду и затем разлагается, давая воду и аммиак. При температурах выше $340^{\circ}C$ конечным продуктом является $MoO[3]$, который плавится при $790^{\circ}C$. Термообработка смесей твердых веществ при 500 или $1000^{\circ}C$ приводит к твердофазным взаимодействиям между получаемыми оксидами с образованием молибдата марганца. При $1000^{\circ}C$ обнаружены $Mn[2]O[3]$ и $MoO[3]$ вследствие взаимного стабилизационного эффекта этих оксидов при этой температуре. Библ. 18.
