

А. К. БАЕВ, Н. А. БЕЛОЗЕРСКИЙ, О. Д. КРИЧЕВСКАЯ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
КАРБониЛА МОЛИБДЕНА

Давление пара карбонила молибдена измерялось различными исследователями [1—3], однако установленные ими термодинамические характеристики для процесса сублимации имеют более существенное различие, чем это допускается погрешностью опытов. Поэтому нам представляется интересным проведение дополнительных исследований, тем более если учесть, что в настоящее время вообще отсутствуют сведения по плотности пара и среднему молекулярному весу для карбониллов металлов шестой группы. В работе [4] указывается на существование димерных форм молекул у карбонила никеля и пентакарбонила железа. Следовательно, определение молекулярного веса пара карбонила молибдена позволит ближе подойти к рассмотрению способности у карбониллов металлов к полимеризации и комплексообразованию в парах.

Измерение давления пара карбонила молибдена проводилось тензи-метрическим методом с мембранным нуль-манометром [5] в термостате с воздушной прослойкой и массивным медным стаканом для выравнивания температуры по всей длине мембранной камеры. Точность регистрирующих приборов и их погрешности описаны в работе [4].

Согласно [1—3, 6], карбонил молибдена при температуре выше 100° частично разлагается с образованием металла и окиси углерода

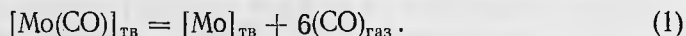


Таблица 1

Давление пара карбонила молибдена, мм рт. ст.

<i>T</i> °C	<i>P</i>	<i>T</i> °C	<i>P</i>	<i>T</i> °C	<i>P</i>	<i>T</i> °C	<i>P</i>
49,30	1,9	129,87	210,6	61,50	0,9	136,50	201,7
59,23	2,3	130,80	222,4	72,60	6,2	138,35	202,9
74,54	5,7	131,95	233,3	80,20	10,7	144,70	207,9
80,33	9,4	134,07	257,9	97,90	35,4	145,30	208,2
85,22	15,3	134,50	262,5	114,75	100,5	148,30	211,6
97,50	33,8	135,65	274,6	116,60	109,3	150,00	214,7
99,80	39,7	136,40	282,7	117,50	113,8	150,90	219,8
107,70	64,1	136,85	286,4	120,45	130,4	157,70	285,9
111,30	78,0	137,30	288,9	121,70	140,4	156,7	444,3
114,10	90,9	138,50	291,5	124,55	162,5	155,2	453,4
117,62	109,7	139,10	292,7	125,50	171,7	155,30	571,1
122,50	143,5	140,13	293,2	126,35	176,5	160,15	580,8
123,85	153,5	142,2	295,5	127,70	182,8		
126,10	173,9			130,7	195,3		
127,03	182,7			131,4	197,0		
129,07	202,4			134,0	201,1		

В процессе исследования проводилось измерение остаточного давления охлаждением системы до комнатной температуры и в отдельных случаях до $-78,5^{\circ}$ с последующим сохранением в мембранной камере образовавшейся окиси углерода.

Предварительное измерение объема мембранной камеры позволило ввести поправку на исходную навеску вещества.

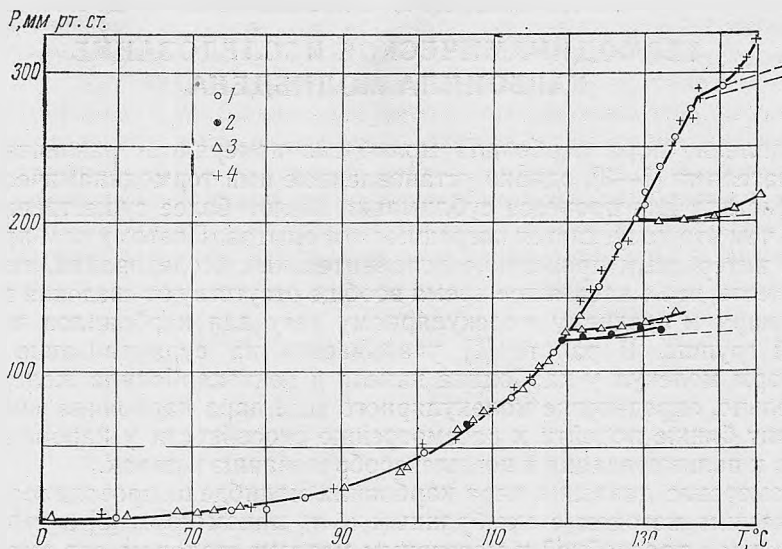


Рис. 1. Давление насыщенного и ненасыщенного пара карбонила молибдена по данным:
1 — Хибера и Ромера, 2 — нашим, 3 — Ландера, 4 — Резухиной и Шевырева.

Исследования показали, что в присутствии окиси углерода (при давлении выше 40 мм рт. ст.) разложение карбонила молибдена при температурах, не превышающих $140-145^{\circ}$, значительно затормаживается. В связи с этим исследования проводились под давлением окиси углерода 40—150 мм рт. ст. Давление пара измерялось на подъеме и спуске температуры при строго фиксированных температурах и установлении равновесия. Всего проведено восемь независимых опытов. Результаты измерения давления пара в насыщенном и ненасыщенном состояниях для двух серий опытов представлены в табл. 1.

Результаты исследований сопоставлены с литературными данными (рис. 1). Наши данные хорошо согласуются с данными [3] при различии в угле наклона полулогарифмической прямой, отвечающей давлению пара. Зависимость давления пара карбонила молибдена от температуры может быть выражена уравнением

$$\lg P_{\text{мм рт. ст.}} = \frac{3607,93}{T} + 11,2939; 43 - 150^{\circ}. \quad (2)$$

Гипотетическая температура кипения отвечает $160,2^{\circ}$. Значения теплоты и энтропии сублимации для каждой серии данных по давлению пара (табл. 1) приведены в табл. 2. Их средние значения близки к литературным данным [1].

Установление температур и давлений пара полной сублимации

Таблица 2

Теплота и энтропия сублимации карбонила молибдена

Температурный интервал, °С	ΔH_T° , ккал/моль	ΔS_T° , ед. эн.
70—137	16,48 ± 0,20	38,33 ± 0,35
70—137	16,48 ± 0,20	38,33 ± 0,35
70—121	16,23 ± 0,20	37,80 ± 0,35
70—121	16,63 ± 0,20	38,47 ± 0,35
80—129	16,47 ± 0,20	38,30 ± 0,35
70—129	16,36 ± 0,20	38,00 ± 0,35
60—129	16,47 ± 0,20	38,30 ± 0,35
70—134	16,47 ± 0,20	38,30 ± 0,35
Средние		
70—134	16,42 ± 0,10	38,35 ± 0,25
Литературные		
	16,29 [1]	37,94* [1]
	17,33 [3]	40,80* [3]
	17,38 [2]	40,77* [2]

* Рассчитаны нами по данным авторов.

Таблица 3

Плотность пара и средний молекулярный вес карбонила молибдена

Объем мембранной камеры, см ³	Навеска карбонила молибдена, г	Полная сублимация при T, °С	P _{общ.} , мм рт. ст.	Плотность ρ, г/см ³	M _{ср}
51,85	0,0698	118,20	121,8	0,00140	270,2
51,85	0,0706	119,10	123,0	0,00138	270,8
27,80	0,0599	128,41	195,3	0,00167	276,3
51,75	0,1658	137,17	287,8	0,00330	284,9
51,75	0,1679	137,42	290,5	0,00335	286,0

(рис. 2) позволило провести расчет плотности пара и среднего молекулярного веса карбонила молибдена (табл. 3).

Повышенное по сравнению с теоретическим (264,01) значение среднего молекулярного веса на 6—12 единиц указывает на существование в парах полимерных молекул у карбонила молибдена. Это подтверждается также увеличением давления пара, несоответствующим закону газового расширения в ненасыщенном состоянии при условии неразвитости процесса (1). Поскольку завышение среднего молекулярного веса над теоре-

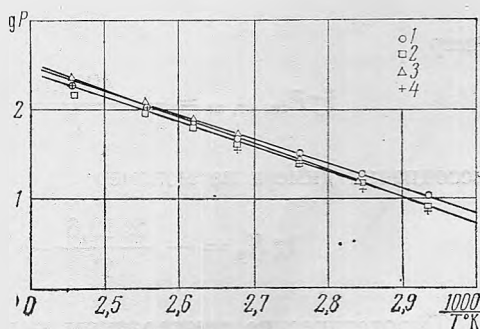


Рис. 2. Зависимость $\lg P = f\left(\frac{1000}{T^\circ K}\right)$ для карбонила молибдена по данным:

1 — Хибера и Ромберга; 2 — наших; 3 — Ландера, 4 — Резухиной и Шевырева.

тическим невелико, для расчетов первого приближения предположено, что в парах карбонила молибдена присутствуют только мономерные и димерные формы молекул. Их парциальные давления при температуре полной сублимации рассчитываются по уравнениям:

$$P_{\text{мон}} = P_{\text{общ}} \left(2 - \frac{M_{\text{ср}}}{M_{\text{мон}}} \right), \quad (3)$$

$$P_{\text{дим}} = P_{\text{общ}} \left(\frac{M_{\text{ср}}}{M_{\text{мон}}} - 1 \right). \quad (4)$$

Результаты расчета представлены в табл. 4, там же приведены и константы равновесия диссоциации димера карбонила молибдена на мономер:

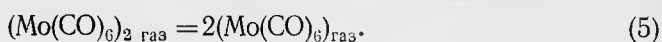


Таблица 4

Парциальные давления мономерной и димерной форм карбонила молибдена и константы диссоциации димера

T, °C	$P_{\text{мон}}$	$P_{\text{дим}}$	$K_p = \frac{P_{\text{мон}}^2}{P_{\text{дим}} \cdot 760}$	$\frac{P_{\text{дим}}}{P_{\text{мон}}}$
	мм рт. ст.			
118,20	118,9	2,9	6,504	0,0159
119,10	119,8	3,2	5,901	0,0162
128,41	186,2	9,1	5,370	0,0483
137,17	265,0	22,8	4,053	0,0862
137,42	266,3	24,2	3,856	0,0918

Изменение парциального давления мономера и димера карбонила молибдена описываются уравнениями:

мономер

$$\lg P_{\text{мм рт. ст.}} = -\frac{3497,2}{T} + 10,9900; 118 - 137,5^\circ; \quad (6)$$

димер

$$\lg P_{\text{мм рт. ст.}} = -\frac{4924,8}{T} + 13,4381; 118 - 137,5^\circ; \quad (7)$$

диссоциация димера на мономер

$$\lg K_p = -\frac{2513,6}{T} + 6,7759; 118 - 137,5^\circ. \quad (8)$$

Гипотетические температуры кипения соответственно равны 165,15° и 179,00°.

Используя полулогарифмическую зависимость давления пара и константы равновесия от обратной температуры, мы вычислили термодинамические характеристики сублимации мономера и димера карбонила и молибдена и диссоциации димерной формы (табл. 5).

Различие в теплотах сублимации (приблизительно 3 ккал) мономера и суммарного процесса связано с низким парциальным давлением димерной формы карбонила молибдена, что в свою очередь взаимосвязано с выполнением неравенства

$$\Delta H_{\text{субл. дим}}^{\circ} \gg \Delta H_{\text{дис. дим}}^{\circ}$$

Таблица 5

Теплота и энтропия сублимации мономера и димера карбонила молибдена

Процесс	Температурн. интервал, °С	ΔH_T° , ккал/моль	ΔS_T° , ккал/моль
$[\text{Mo}(\text{CO})_6]_{\text{тв}} = (\text{Mo}(\text{CO})_6)_{\text{газ}}$	118–137	$16,00 \pm 0,30$	$37,1 \pm 0,50$
$2[\text{Mo}(\text{CO})_6]_{\text{тв}} = (\text{Mo}(\text{CO})_6)_2_{\text{газ}}$	»	$22,50 \pm 0,50$	$48,3 \pm 2,0$
$(\text{Mo}(\text{CO})_6)_2_{\text{газ}} = 2(\text{Mo}(\text{CO})_6)_{\text{газ}}$	»	$12,0 \pm 1,0$	$27,35 \pm 2,0$
$[\text{Mo}(\text{CO})_6]_{\text{тв}} = (\text{Mo}(\text{CO})_6)_{\text{газ}}^*$	70–137	$16,42 \pm 0,10$	$38,35 \pm 0,25$

* Суммарный процесс сублимации мономерной и димерной форм карбонила молибдена

Возрастание парциального давления димера и отношения $P_{\text{дим}}/P_{\text{мон}}$ с ростом температуры (см. табл. 4), вероятно, следует отнести за счет влияния высокого давления мономерной формы.

Таблица 6

Содержание в паре карбонила молибдена при различных давлениях окиси углерода, г/л

T°С	Давление окиси углерода, атм		
	0	100	230
20	0,00146	0,0033	0,0577
		0,0028	0,0611

Однако возрастание с повышением температуры скорости разложения карбонила молибдена по уравнению (1) дополнительно снижает содержание димерной формы. Следовательно, повышение давления окиси углерода может привести к увеличению в парах димера. Существование димерных (полимерных) молекул у карбонила молибдена указывает на имеющуюся у него склонность к взаимодействию в парообразном состоянии, поэтому следует ожидать, что карбонил молибдена будет проявлять склонность к взаимодействию и с другими соединениями, в частности с окисью углерода под ее давлением в несколько десятков атмосфер.

В табл. 6 приведены данные по содержанию в парах карбонила молибдена под высоким давлением окиси углерода.

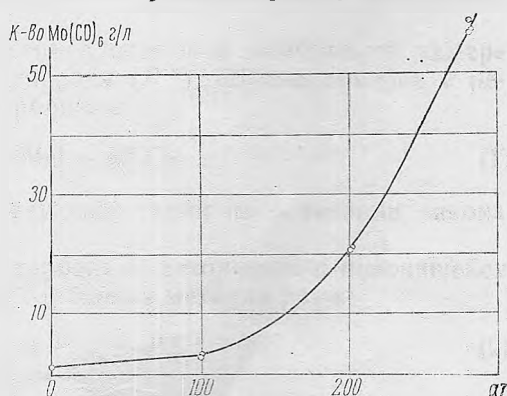
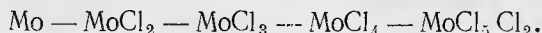


Рис. 3. Содержание в парах карбонила молибдена $\text{Mo}(\text{CO})_6$ в г/л при 20° в зависимости от давления окиси углерода.

Все расчеты выполнены на форму $\text{Mo}(\text{CO})_6$ по данным анализа на содержание металлического молибдена в полученном возгоне.

Как следует из табл. 6 и рис. 3, с повышением P_{CO} возрастает в парах карбонильная форма молибдена, причем наиболее резко она возрастает при давлении 200—300 атм, что, вероятно, связано с образованием более летучего карбонильного соединения. Это вытекает из рассмотрения летучести компонентов системы $\text{MO} - \text{MO}(\text{CO})_6 - \text{MO}(\text{CO})_n - \text{CO}$, где n больше 6, т. е. промежуточные соединения в системе $\text{MO} - \text{CO}$ должны иметь летучесть более высокую, чем у металлического молибдена, и более низкую, чем у окиси углерода. Это подтверждается карбонилем молибдена $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и находится в соответствии с большинством литературных данных (например [6, 7]):



Выводы

Измерено давление пара карбонила молибдена, установлены термодинамические характеристики процесса сублимации, состав пара индивидуально $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и в присутствии окиси углерода. Показано, что в парах присутствуют мономерные и димерные молекулы и под давлением окиси углерода возможно образование соединений $\text{Mo}(\text{CO})_n$ при n больше 6.

Литература

- [1] W. Hieber, E. Z. Romberg. Anorg. Chem., 221, 321 (1935). [2] L. J. Lander, L. H. Germer. Metals Technology, 2, 259, (1947). [3] Т. Н. Резухина, В. В. Швырев. Вестн. МГУ, 6, 41 (1952). [4] А. К. Баев. Сб.: «Общая и прикладная химия», 2, 1, 152 (1970). [5] С. А. Шукарев, Г. И. Новиков, А. В. Суворов, А. К. Баев. ЖНХ, 3, 12, 2630 (1958). [6] И. А. Белозерский. Карбонилы металлов. М., 1958. [7] С. А. Шукарев, Г. И. Новиков, И. В. Василькова, А. В. Суворов, А. В. Андреева, Б. Н. Шарупин, А. К. Баев. ЖНХ, 5, 8, 1650 (1960).