

А. К. БАЕВ, И. Л. ГАЙДЫМ, В. В. ДЕМЬЯНЧУК

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ТЕТРАКАРБОНИЛА ЖЕЛЕЗА

Исследование термического разложения тетракарбонила железа имеет большое значение для проверки высказанных предположений при рассмотрении распада $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и для установления основных закономерностей термолиза карбониллов металлов железа и элементов других групп. Рассмотрение в этой связи тетракарбонила интересно также в том отношении, что его физико-химические особенности позволяют провести разложение в широком интервале температур и проследить влияние окиси углерода в индукционном периоде и при значительном каталитическом действии металлического железа.

В работах [1—4] указывается на дистилляцию тетракарбонила железа в токе водяного пара. Однако наши попытки измерить давление его пара не привели к положительным результатам, поэтому следует предположить низкую летучесть $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ до температуры 140°C с возможным давлением пара не выше 1 мм рт. ст. Качественное изучение разложения при температуре 160°C с использованием в качестве термостата парафиновой ванны указывает на разложение тетракарбонила железа на стенках сосуда во всей горячей зоне и подтверждает летучесть $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. Исследование разложения квазистатическим тензиметрическим методом [5, 6] также указывает на разложение на стенках сосуда. Величина металлической поверхности постепенно уменьшается с ростом температуры и при 500°C ограничивается нижней частью прибора. Наличие порошкообразного металла на дне реакционного сосуда и в ампулах, используемых для ввода вещества в реакционную зону, указывает на разложение твердого тетракарбонила железа. На основании этих данных разложение тетракарбонила железа следует связать преимущественно с гетерогенным процессом. Доля гомогенной реакции при этом играет лишь второстепенную роль. Исследование термолиза $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ нами проведено мембранным [7] и квазистатическим методами в интервале $110—500^\circ\text{C}$. Изучение вторым методом велось с исходными навесками 0,050; 0,075 и 0,100 г и давлением окиси углерода после полного разложения 380, 570 и 710 мм рт. ст. при $T=500^\circ\text{C}$. Объемы реакционного сосуда в различных опытах несколько менялись, и указанные значения P_{CO} являются предельными. Всего проведено более 70 опытов, в которых предусмотрено повторение опытов на сходимость результатов, выяснение влияния металлической поверхности и окиси углерода. Полученные данные приведены в виде зависимости $P_{\text{CO}} = f(t)$ на рис. 1.

Рассмотрение данного рисунка позволяет отметить, что:

1) увеличение давления окиси углерода выше 270°C соответствует последовательности повышения температуры, хотя в отдельных случаях наблюдается несогласованность с этим положением. Этот факт связан с различием горячих и холодных объемов в разных опытах, поскольку

принцип работы квазистатического тензиметрического метода основан на соотношении этих объемов;

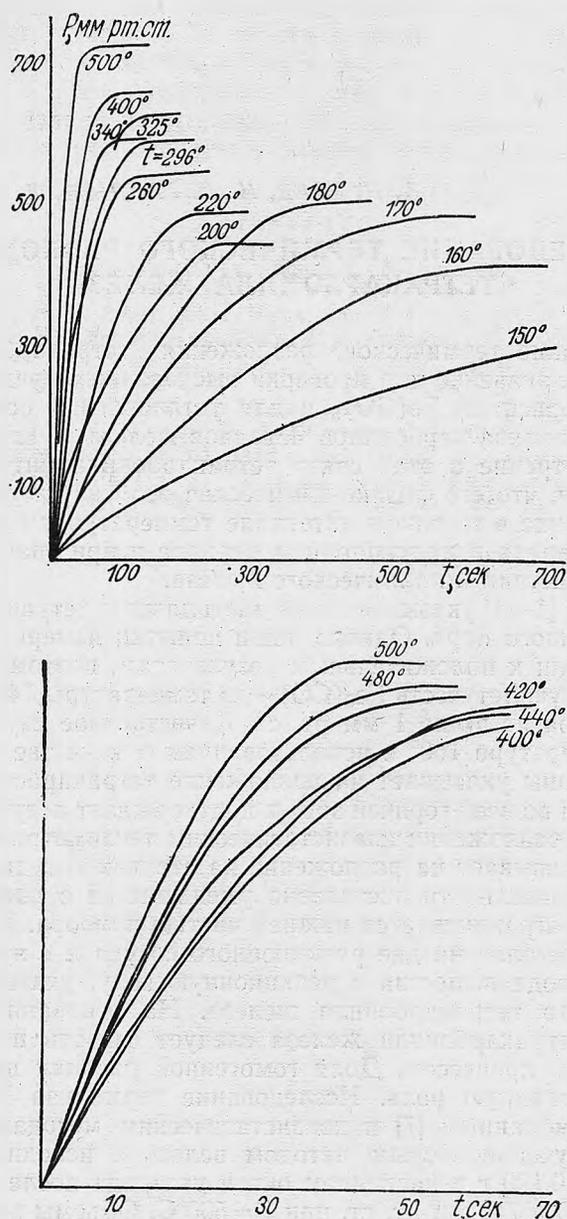
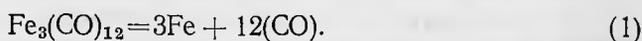


Рис. 1. Изменение давления окиси углерода от времени при разложении тетракарбонила железа.

2) давление окиси углерода ниже 270° занижено по сравнению с рассчитанным из стехиометрии процессом



Степень разложения $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ представлена в табл. 1, из которой следует, что доля разложения уменьшается при понижении давления.

Таблица 1

Константы скорости разложения

T°, C	K_1	K_2	Навеска, г	P	Разложение, %	T°, C	K_1	K_2	Навеска, г	P	Разложение, %
150	$5,8 \cdot 10^{-4}$	—	0,1	308	78,9	340	—	$2,1 \cdot 10^{-2}$	0,1	591	100
160	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	»	408	87,0	360	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	»	620	100
170	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	»	472	94,3	380	—	$2,7 \cdot 10^{-2}$	»	562	95,2
180	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	»	503	86,8	400	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	»	649	100
200	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$5,4 \cdot 10^{-3}$	»	447	83,6	420	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$	»	662	100
220	—	$7,3 \cdot 10^{-3}$	»	486	91,5	440	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	»	645	100
260	$6,2 \cdot 10^{-3}$	$7,9 \cdot 10^{-3}$	»	541	93,6	460	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	»	667	100
296	$1 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	»	588	97,7	480	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$4,3 \cdot 10^{-2}$	»	658	100
325	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	»	622	100	500	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-2}$	»	710	100

Однако эти расчеты носят качественное значение, поскольку не учитывается адсорбция окиси углерода и ее распад на металлическом порошке.

Выдерживание прибора при постоянной температуре (15—20 мин) не привело к снижению давления окиси углерода, а, следовательно, степень распада окиси углерода за время проведения опыта незначительна. Если исходное количество тетракарбонила ниже 270° не разложилось

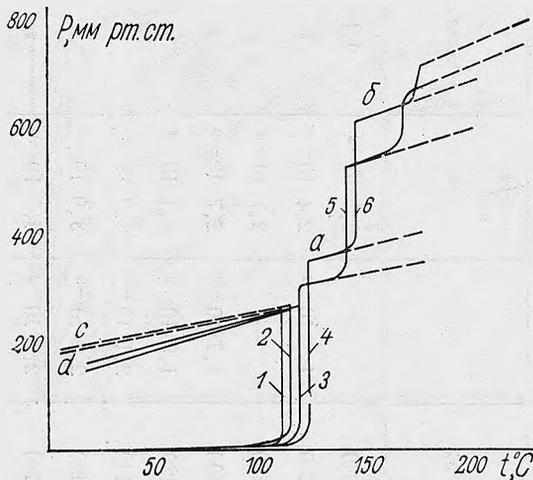


Рис. 2 Изменение давления окиси углерода при разложении тетракарбонила железа и над металлическим железом: 1—6 — изменение P_{CO} при $T = \text{const}$; а, б — увеличение P_{CO} при нагревании; с — линии температурного изменения P_{CO} ; d — линии, характеризующие десорбцию окиси углерода при нагревании

до конца или имеет место образование устойчивого низшего карбонильного соединения, то после первого разложения возможно наблюдать также последующее резкое изменение давления окиси углерода при нагревании прибора. С этой целью мы охлаждали реакционный сосуд твердой углекислотой, эвакуировали окись углерода, однако при нагревании до 500° не было установлено появление окиси углерода. Таким образом, предположение о неполноте разложения и промежуточном соединении не подтверждается. Кроме того, эти данные указывают на десорбцию окиси углерода при давлении 10^{-2} мм рт. ст. и $-78,5^\circ$, что согласуется с данными работы [8].

Изучение разложения статическим методом при двух температурах (рис. 2) (линии 1, 2) привело к давлению окиси углерода, близкому к рассчитанному. Этот факт связан с тем обстоятельством, что в данных опытах образующееся давление окиси углерода и количество металла резко занижены по сравнению с описанными, а поэтому степень адсорбции меньше и не достигнуто давление окиси углерода, отвечающее ложному равновесию. На рис. 2 представлены результаты разложения тетракарбонила железа с большим исходным количеством $Fe_3(CO)_{12}$ (линии 3, 4). Появление на этих линиях площадок связано с пассивирующим действием окиси углерода на процесс разложения, в результате чего степень разложения можно увеличить, повышая температуру. Полное разложение достигается при $170-175^\circ$, а погрешность из-за адсорбции составляет 1,5—2%.

Так как в каждом рассмотренном опыте количество металла и окиси углерода остается постоянным, измерение давления в системе (рис. 2, линия *d*) характеризует десорбцию окиси углерода с ростом температуры. Используя уравнение Клаузиуса — Клапейрона, мы рассчитали теплоты десорбции, представленные в табл. 2 (опыты 1, 2). Эти

Таблица 2

Теплоты десорбции окиси углерода с металлического порошкообразного железа

Опыт	Исходное количество $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, г	Отношение $\frac{Q_{\text{Me}}}{Q_{\text{Me}}}$ первого к последующему	Температура интервалов, °С	ΔH_T^0 , ккал/моль
1	0,0205	—	22—118	916
2	0,0207	—	17—114	1192
3	0,050	1,0	150—270	2590
4	0,075	1,5	150—270	1615
5	0,100	4,5	150—270	1370

данные указывают на физическую адсорбцию окиси углерода в исследованных условиях. В той же таблице приведены теплоты десорбции, установленные по результатам квазистатического метода (опыты 3—5). Полученные величины характеризуют влияние количества металла на адсорбцию. Для выяснения этого фактора в одном и том же сосуде проводилось трехкратное разложение тетракарбонилла железа в последовательности увеличения исходных количеств 0,05; 0,075 и 0,100 г. Таким образом, в каждом последующем опыте по отношению к первому количество металла увеличивается в 1,5 и 4,5 раза. Давление окиси углерода от 1-го к 3-му опыту повышается в два раза, и это предполагает увеличение теплоты десорбции при условии постоянства активных центров. Если число активных центров увеличивается пропорционально возрастанию количества металла, то следует ожидать возрастания теплоты десорбции.

Как видно из таблицы, теплота десорбции уменьшается по мере увеличения количества металла, что является следствием снижения числа активных центров при утолщении металлического слоя и увеличении размера порошка. Таким образом, в пределе теплота адсорбции должна приближаться к величине, характеризующей адсорбцию на компактном металле. Изучение десорбции газовой фазы на металле указывает на быстрое установление равновесия и подтверждает физический тип адсорбции. В пользу этого говорит также величина теплоты ее, близкая к теплоте сжигания адсорбционного вещества.

Таким образом, в интервале 280—500° и критическом размере ядер кристаллизации окись углерода не будет влиять на процесс разложения тетракарбонилла железа. Ниже 270° ее влияние при $P = \text{const}$ должно проявляться в большей мере. Именно поэтому при установлении порядка реакции ошибки превосходили в несколько раз погрешность эксперимента. Однако, учитывая рассмотренные особенности, разложение $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ следует отнести к топохимическому типу реакций. Принимая во внимание теоретические положения данного типа реакций, мы должны учесть пассивирующее влияние окиси углерода и каталитическое действие металлической поверхности.

Экспериментальные данные хорошо описываются уравнением реакции первого порядка, причем на графике в координатах $\lg C = f(t)$ (рис. 3) в интервале 150—220° имеются три пересекающиеся прямые.

Каждая из них характеризует разложение тетракарбонила в определенных условиях.

На первоначальном участке низкая скорость разложения объясняется малой скоростью роста ядер кристаллизации и низкой скоростью гомогенного процесса. При достижении критического размера ядер скорость распада резко возрастает (участок б), и выше 220° дальнейший распад идет с постоянной скоростью. Ниже этой температуры появ-

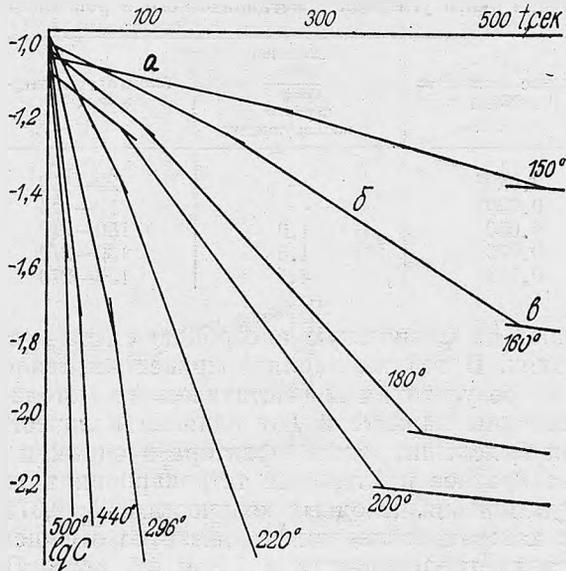


Рис. 3. Зависимость $\lg C = f(t)$ разложения тетракарбонила: а — индукционный период; б — каталитическое действие металлического железа при критическом размере ядер кристаллизации; в — приближение системы к ложному равновесию при критическом размере ядер кристаллизации

ление третьего участка (в) на графике $\lg C = f(t)$ связано с приближением давления окиси углерода в системе к ложному равновесию при наличии критического размера ядер кристаллизации, что становится возможным из-за возросшего давления СО. Аналогичные закономерности были отмечены при рассмотрении разложения пентакарбонила железа [9].

Используя зависимость $\lg C = f(t)$, мы рассчитали скорость разложения по индукционному периоду и при каталитическом действии металла, где скорость распада в основном отвечает гетерогенному процессу. Полученные значения приведены в табл. 1, некоторая их часть представлена на рис. 4 в координатах $\lg K = f(1/T)$. Интересен тот факт, что на этом рисунке можно выделить три прямолинейных участка, отвечающие температурным интервалам $500-315$, $315-170$ и $170-140^\circ$. Появление двух последних следует связать с влиянием окиси углерода. Мы уже отмечали, что в наших исследованиях адсорбция не заметна выше 270° . Зависимость $\lg K = f(1/T)$ уточняет эту температуру.

Таким образом, разложение в интервале $315-500^\circ$ протекает с минимальным влиянием окиси углерода, и поэтому константы скорости и энергии активации распада относятся к истинным величинам. Так как снижение температуры не обуславливает пропорциональное изменение скорости разложения под влиянием окиси углерода, то происходит появление следующих двух участков прямых на графике $\lg K = f(1/T)$.

Точнее, данную зависимость ниже 315—300° следует рассматривать на рисунке в тех же координатах в виде кривой линии.

Изучение разложения карбониллов металлов в узком температурном интервале приводит к прямой линии на графике $\lg K = f(1/T)$, а также обуславливает хорошее подчинение экспериментальных данных уравнению реакции первого порядка. Именно эта особенность объясняет тот факт, что в отличие от наших исследований при изучении тер-

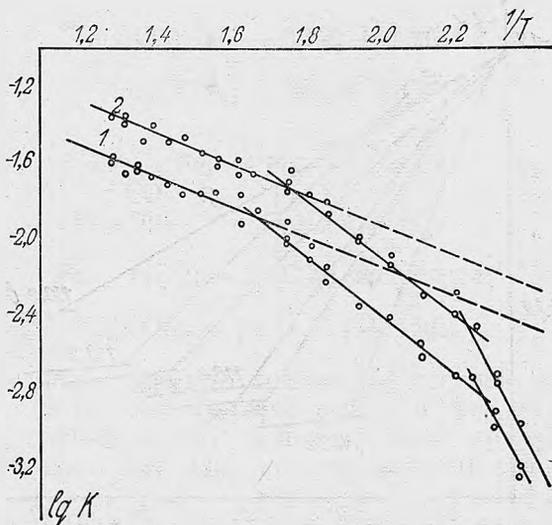


Рис. 4. Зависимость $\lg K = f(1/T)$:

1 — константы скорости разложения установлены по индукционному периоду; 2 — константы скорости разложения установлены при критическом размере ядер кристаллизации

молиза карбониллов шестой-седьмой групп в узком температурном интервале авторы работ [10, 11] не заметили пассивирующего влияния, окиси углерода и каталитического действия металла. Однако при рассмотрении их данных легко заметить по крайней мере два участка прямых на графике $\lg C = f(t)$. Полученные ими средние значения констант скорости разложения следует рассматривать в качестве значений, из которых можно установить кажущуюся величину энергии активации.

На рис. 4 верхние линии отвечают вторым константам, установленным при разложении $Fe_3(CO)_{12}$ с критическим размером ядер кристаллизации. Как следует из рисунка, второй участок прямой несколько уже, чем на величинах K_1 , что объясняется взаимным влиянием металлического порошка и окиси углерода. Рассчитанные значения энергий активации в различных условиях приведены в табл. 3.

Таблица 3

Энергии активации разложения карбонила железа в зависимости от условий

Интервал температур, °C	Интервал давления, мм рт. ст.	$E_{акт}$, ккал/моль	Интервал температур, °C	Интервал давления, мм рт. ст.	$E_{акт}$, ккал/моль
500—315	710—620	$3,77 \pm 0,10$	500—315	650—530	$3,73 \pm 0,10^*$
315—170	620—470	$7,32 \pm 0,10$	315—170	530—340	$7,18 \pm 0,10^*$
170—140	470—300	$18,30 \pm 0,10$	170—140	340—260	$17,15 \pm 0,10^*$

* Значения получены при наличии «критического» количества металла в системе.

Из рассмотрения этих величин следует, что при пониженных температурах и примерно близких P_{CO} энергия активации имеет более высокое значение. Энергии активации, установленные в интервалах 170—315 и 315—500 по индукционному периоду и в присутствии критического размера ядер соответственно, хорошо согласуются между собой. Различия этих характеристик при пониженных температурах (140—170°) находится в прямой зависимости от давления. Учитывая особенности тер-

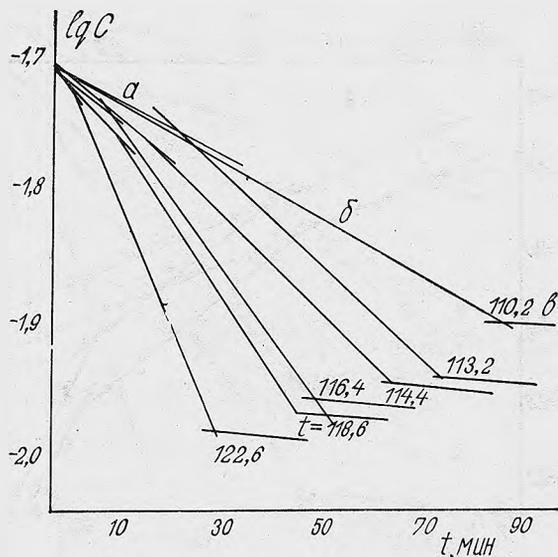


Рис. 5. Зависимость $\lg C = f(t)$ разложения тетракарбонила мембранным методом. Обозначения аналогичны обозначениям на рис. 3

молиза $Fe_3(CO)_{12}$, мы рассматриваем в качестве истинной энергии активации величину, равную 3730 кал/моль.

Таким образом, учитывая зависимость кажущейся энергии активации от давления окиси углерода и температуры, следует ожидать еще более высокую $E_{акт}$ при температурах 100—140°. С целью проверки правильности этого мнения мы изучили разложение $Fe_3(CO)_{12}$ в интервале 110—122° статическим мембранным методом. Результаты пред-

Таблица 4

Значения $E_{акт}$ разложения $Fe_3(CO)_{12}$ мембранным методом

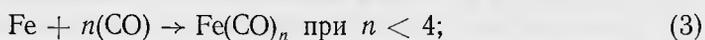
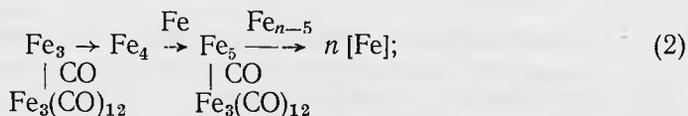
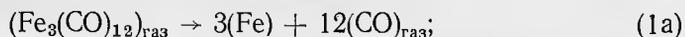
Интервал температур, °C	Интервал давления, мм рт. ст.	$E_{акт}$, ккал/моль
100,2—122,6	350—260	$35,07 \pm 0,20$
100,2—122,6	250—180	$35,74 \pm 0,20$

ставлены на рис. 5. На этом рисунке отчетливо просматриваются 3 участка прямых, происхождение которых обязано рассмотренным особенностям термоллиза тетракарбонила.

Рис. 5 имеет полное сходство с рис. 3, и причины этого очевидны. Вычисленные значения констант разложения по двум участкам прямых рис. 5 приведены в табл. 4. Используя зависимость $\lg K = f(1/T)$, мы вычислили энергии активации, соответственно равные $35,74 \pm 0,20$ и $35,07 \pm 0,20$ ккал/моль.

Эти величины подтверждают высказанное мнение относительно изменения $E_{\text{акт}}$ в соответствии с условиями эксперимента и указывают на более существенное влияние окиси углерода на разложение при низких температурах и даже пониженных давлениях окиси углерода (см. табл. 4).

На основании полученного материала процесс термического разложения тетракарбонила железа может быть представлен в виде следующей схемы:



Процесс (1) является чисто химической стадией, которая подразделяется на распад из газовой (гомогенной) и твердой (гетерогенной) фаз. Стадия (2) состоит из двух конкурирующих процессов, в которых скорость сублимации (рост ядер кристаллизации) выше скорости образования карбонила. Стадия (3) характеризует адсорбцию окиси углерода на атомарном (не успевшем сконденсироваться) и на кристаллическом железе.

Процесс (4) характеризует адсорбцию тетракарбонила на атомарном и кристаллическом железе, сопровождающуюся гетерогенным разложением карбонила.

В зависимости от давления окиси углерода на этой стадии возможно частичное или полное выделение окиси углерода.

При этом металл оказывает каталитическое действие, а поэтому данная стадия термодинамически и кинетически наиболее выгодна по сравнению с первыми стадиями.

Л и т е р а т у р а

- [1] J. J. Dewar, H. O. Jones. Proc. Roy. Soc., 76, 558 (1905). [2] J. J. Dewar, H. O. Jones. J. Chem. Soc., 85, 203 (1904). [3] J. J. Dewar, H. O. Jones. Proc. Roy. Soc., 79, 66 (1907). [4] J. J. Dewar, H. O. Jones. Chem. News., 96, 75 (1907). [5] Г. И. Новиков, А. В. Суворов, А. К. Баев. Зав. лаб., 9, 1097. (1959). [6] В. В. Демьянчук, И. Л. Гайдым, А. К. Баев. Мат. науч.-техн. конф. по итогам науч. работ 1968 г. Минск, 1969. [7] С. А. Щукарев, Г. И. Новиков, А. В. Суворов. ЖНХ, 1, 62, 2433 (1956). [8] Н. Н. Кавтарадзе. Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 9, 1045 (1958). [9] А. К. Баев, В. В. Демьянчук. См. наст. сб. стр. 18 [10]. О. Д. Кричевская, Н. А. Белозерский, ЖНХ, 8, 8, 1806 (1963). [11] Л. Д. Сегаль, О. Д. Кричевская, Н. А. Белозерский, Н. Е. Колобова, К. Н. Анисимов. ЖНХ, 12, 5, 1118 (1967).