

А. К. БАЕВ, В. В. ДЕМЬЯНЧУК

ТЕНЗИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕНТАКАРБОНИЛА ЖЕЛЕЗА

Карбонилы железа представлены тремя соединениями $\text{Fe}(\text{CO})_5$ — $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ — $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. Способность образовывать целую плеяду устойчивых карбониллов отличает железо от всех других элементов вставных декад и является характерной особенностью элементов с конфигурацией d^6 -электронов. С увеличением числа атомов металла в молекуле возрастает число связей M—M и изменяется число мостиковых связей. Энергетических данных, характеризующих отмеченные особенности, крайне недостаточно, и у большинства карбониллов металлов они вообще отсутствуют. Однако решать задачу энергетического исследования невозможно только с позиций термодинамического изучения карбониллов металлов и в этом отношении особую роль занимает рассмотрение кинетики термолиза.

Изучение кинетики разложения карбониллов металла важно также в практическом отношении: при получении металлических покрытий, металлических порошков с заданной крупностью для порошковой металлургии, для получения чистых металлов и поликомпонентных порошков. Знание закономерностей и механизма термического разложения карбониллов металлов позволит подобрать оптимальные условия для его осуществления. Так как железо в большинстве сплавов выступает основным компонентом, в качестве первого вещества мы избрали пентакарбонил железа, результаты исследования которого представлены в данной работе.

Исследованию карбониллов железа посвящено довольно большое число работ, однако в области термолиза они носят качественный характер. При определении плотности пара Дьюар и Джонсон [1—4] установили температуру начала заметного разложения пентакарбонила, равную 129 — 130° . С повышением температуры увеличивается количество отложившегося металла. Разложение сопровождается пятикратным увеличением давления окиси углерода, что указывает на протекание процесса [5, 6]

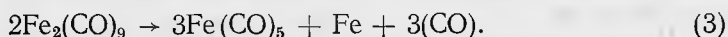


Этот процесс частично осуществляется при дистилляции при более низких температурах. Разложение $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ускоряется каталитическим действием тонкораспределенного свежевосстановленного железа [5]. Реакция разложения проходит достаточно энергично даже ниже 60° , повышение температуры ускоряет ее, а при 100° пентакарбонил разлагается почти количественно. Степень разложения взаимосвязана с исходной площадью металлической поверхности и количеством пентакарбонила. Фотохимическое разложение протекает при низких температурах и под давлением окиси углерода до 125 атм. При температуре 45 — 50° распад идет медленнее, чем при температуре 35° . Выше 56° раз-

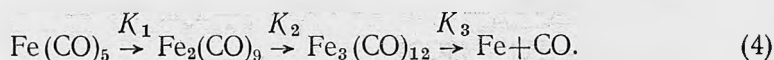
ложения не наблюдается [1—4] независимо от интенсивности и времени обучения, что связывается с установлением равновесия реакции образования и разложения



Термическое разложение пентакарбонила сопровождается реакцией распада окиси углерода в результате каталитического действия металлического железа. Термолиз девятикарбонила железа заметен при температуре 80—95°. По данным [1—4] в интервале 100—120° распад идет по схеме



Если принять в качестве справедливой данную схему и сопоставить температуры начала разложения пента- и девятикарбонила железа, то следует предположить, что скорость распада $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ должна быть выше скорости термолиза $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Учитывая также, что разложение пентакарбонила выше 130° сопровождается образованием металла и окиси углерода, мы должны приписать термической диссоциации пентакарбонила ступенчатый последовательный характер с лимитирующей скоростью на первой ступени



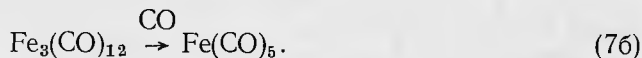
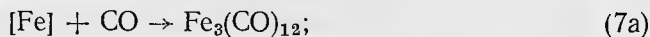
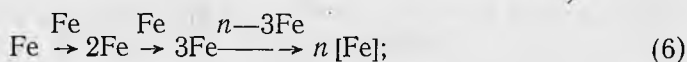
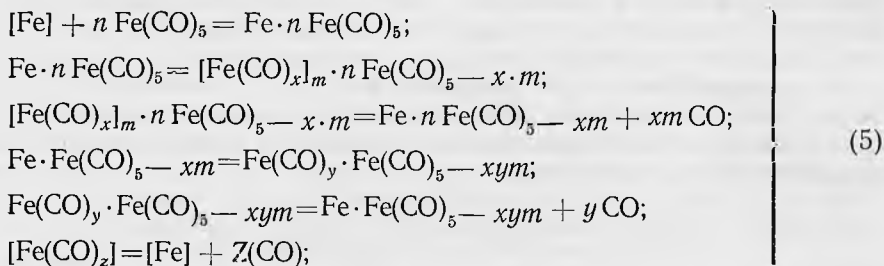
Сведения по термолизу тетракарбонила железа ограничиваются указанием [1] о начале распада (140—150°) с образованием при этом металлического железа и окиси углерода.

Исследования различных авторов [7, 8] указывают на гетерогенное протекание реакции разложения пентакарбонила с одновременным участием гомогенной реакции.

Основываясь на изложенных данных, мы рассмотрим некоторые общие особенности термолиза пентакарбонила железа, находящегося в газообразном состоянии. В отсутствие окиси углерода и металлического железа, когда адсорбирующих центров нет, процесс разложения газообразного $\text{Fe}(\text{CO})_5$ осуществляется только гомогенно. После образования атомарного железа, играющего роль ядер кристаллизации, осуществляется процесс адсорбции пентакарбонила и окиси углерода. Если адсорбция первого и каталитическое действие металла способствует термолизу $\text{Fe}(\text{CO})_5$ по гетерогенной реакции, то адсорбция окиси углерода обуславливает обратную реакцию. Скорость этой реакции тем выше, чем меньше ядра кристаллизации, и она возрастает по мере распада $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и повышения давления CO . Таким образом, давление окиси углерода приближается к ложному равновесию и на этом этапе скорость термолиза зависит от скорости роста центров кристаллизации. Другими словами, если скорость образования центров кристаллизации велика, то процесс протекает преимущественно по гомогенной схеме. Если скорость разложения определяется скоростью роста кристаллов, распад осуществляется в основном по гетерогенной схеме и в этом случае такой процесс следует рассматривать как топохимическую реакцию, установление порядка реакции в которой чрезвычайно сложно. Индукционный период при разложении пентакарбонила железа должен определяться соотношением скоростей роста кристалла и реакцией карбонилирования. Роль парциального давления окиси углерода при этом очевидна. В отдельных опытах в присутствии окиси углерода процесс

разложения пентакарбонила практически не шел в течение 20—30 ч. Только резкое понижение температуры путем подачи холодного воздуха в компенсационную часть приводило к резкому разложению пентакарбонила. Это можно объяснить так же, как и появление и рост кристаллов в пересыщенном растворе. В нашем случае резкое изменение температурного режима в одной части прибора, вероятно, способствовало конденсации металла на стеклянной поверхности, что привело к быстрому росту металлических ядер. При этом система была выведена из ложного равновесия, ядра кристаллизации достигли критического размера и дальше процесс осуществлялся преимущественно гетерогенно. Общую схему термоллиза пентакарбонила следует представить в следующем виде.

Чисто химическая гомогенная реакция (1) обуславливает процесс адсорбции и распад $\text{Fe}(\text{CO})_5$ на металлическом железе



Процесс (6) характеризует рост ядер кристаллизации в процессе сублимации, реакция (7) — обратный процесс.

В качестве крайних могут рассматриваться следующие случаи:

1) давление окиси углерода ничтожно мало; при этом осуществляется хемосорбция, и молекулы окиси углерода связаны с двумя или несколькими атомами металла [9];

2) давление окиси углерода возросло, и с атомом металла связана одна, две и даже несколько молекул окиси углерода. Другими словами, имеет место хемосорбция с образованием радикалов $\text{Fe}(\text{CO})_x$;

3) достигнуто критическое значение металлической поверхности; скорость реакции разложения остается постоянной во времени;

4) в системе достигается ложное равновесие на индукционном периоде и при условии критического размера ядер кристаллизации. Скорость термоллиза резко возрастает. При этом в зависимости от условий разложения могут быть получены различные величины кажущейся энергии активации. Это дает основание полагать, что полученные различными авторами [10, 11] значения энергии активации карбониллов металлов необходимо отнести к определенным условиям и что именно рассмотренные особенности ставят под сомнение имеющиеся значения энергии активации карбониллов хрома, молибдена, марганца. Мы склонны рассматривать их в качестве кажущихся характеристик энергии активации. В этой связи отметим, что Сотодзаки [12], отмечая пассивирующее влияние окиси углерода на разложение карбонила никеля,

приводит две величины энергии активации. Интересно также, что независимо от условий разложения в обоих случаях процесс описывается реакцией первого порядка.

В работах [10, 11] также указывается на описание экспериментальных данных по разложению карбониллов уравнением реакции первого порядка. Это дает основание предположить: если распад индивидуальных карбонильных соединений протекает по реакции первого порядка, то промежуточные стадии также осуществляются по тому же порядку. При этом можно ожидать, что адсорбция окиси углерода в нешироком интервале температур и давлений изменяет только скорость реакции.

В наших исследованиях учтено имеющееся указание на каталитическое влияние металлического железа и пассивирующее действие окиси углерода при изучении термоллиза пентакарбонила железа. Исследования проведены мембранным методом. Во избежание появления металлической поверхности и окиси углерода в реакционном сосуде в процессе заполнения и герметизации мембранной камеры пентакарбонил охлаждался двуокисью углерода.

Знание навески исходного вещества, объема мембранной камеры и температуры полного испарения пентакарбонила железа позволило рассчитать в области ненасыщенного пара парциальные давления $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и окиси углерода (табл. 1). В отличие от литературных данных [1—4] наши исследования указывают на незначительное разложение $\text{Fe}(\text{CO})_5$ при 100° и заметное при 120° . Изучение разложения проведено в интервале температур $130,8\text{—}141,8^\circ$ при условии ненасыщенного пара пентакарбонила. После разложения давление окиси углерода дополнительно проверялось охлаждением системы до $-78,5^\circ$. Сравним некоторые полученные данные (рис. 1).

Давление окиси углерода при разложении $\text{Fe}(\text{CO})_5$ при $130,8^\circ$, установленное охлаждением системы и рассчитанное на температуру опыта, равно 594 мм рт. ст. Измерение суммарного давления и последующий расчет с учетом схемы (1), исходя из установленного давления пентакарбонила, дает 602,7 мм рт. ст. окиси углерода. Несоответствие на 9 мм рт. ст., вероятно, связано с адсорбцией металлическим железом окиси углерода и погрешностью эксперимента. Близость отмеченных величин подтверждает формальную схему (1) распада пентакарбонила железа. После установления постоянства температуры ($130,8^\circ$) и первоначального скачка в давлении окиси углерода процесс шел медленно и за 2 ч. 52 мин его давление увеличилось на 8 мм рт. ст. (участок 2, рис. 1). За последующие 8 ч давление изменяется примерно на 14 мм рт. ст. в час, после чего (участок 3) в течение 2 ч увеличивается на 20—25 мм рт. ст., что указывает на резкое возрастание скорости разложения. Это следует объяснить каталитическим действием металлической поверхности, величина которой, вероятно, соответствует

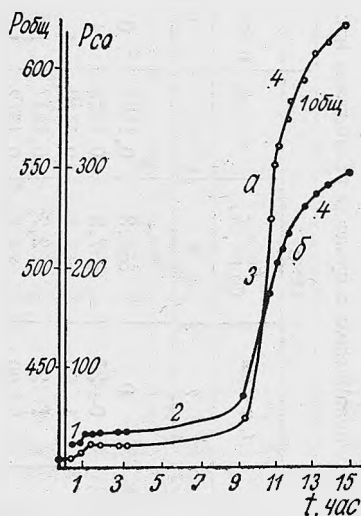


Рис. 1. Изменение общего давления и окиси углерода от времени разложения пентакарбонила железа:

а — общее давление; б — давление окиси углерода

Таблица 1

Изменение общего давления и концентрации пентакарбонила железа в процессе разложения при T

130,8°C			136,4°C			138°C			141,7°C		
<i>t</i> , ч—мин	<i>P</i> _{общ.} , мм рт. ст.	<i>C</i> _{Fe(CO)₅}	<i>t</i> , ч—мин	<i>P</i> _{общ.} , мм рт. ст.	<i>C</i> _{Fe(CO)₅}	<i>t</i> , ч—мин	<i>P</i> _{общ.} , мм рт. ст.	<i>C</i> _{Fe(CO)₅}	<i>t</i> , ч—мин	<i>P</i> _{общ.} , мм рт. ст.	<i>C</i> _{Fe(CO)₅}
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0	403,82	0,2251	0	359,2	0,0469	0	353,3	0,1528	0—31	459,9	0,2655
0—34	404,2	0,2253	0—20	361,3	0,0469	0—26	357,5	0,1523	1—24	494,1	0,2593
1—00	406,3	0,2248	1—05	364,9	0,0468	1—00	361,1	0,1519	1—25,5	514,8	0,2555
1—17	411,9	0,2235	2—05	370,7	0,0466	1—25	362,7	0,1517	1—26,5	535,2	0,2518
1—33	411,9	0,2235	2—34	372,2	0,0465	2—00	364,7	0,1512	1—27,5	550,6	0,2490
2—02	411,9	0,2235	3—05	375,1	0,0464	3—03	369,9	0,1507	1—29	570,7	0,2453
3—02	411,3	0,2235	3—46	376,9	0,0464	3—38	373,1	0,1505	1—30	590,0	0,2418
3—22	411,9	0,2235	4—14	380,9	0,0462	4—15	374,1	0,1504	1—33	631,0	0,2343
10—47	526,2	0,2071	5—37	380,2	0,0462	18—55	405,0	0,1514	1—35	645,4	0,2317
11—05	552,8	0,2032	6—02	381,6	0,0462	19—05	468,4	0,1392	1—37	662,4	0,2286
11—20	562,7	0,2017	24—02	413,5	0,0452	19—15	496,8	0,1358	1—38	669,0	0,2274
11—45	576,3	0,1997	24—45	444,3	0,0441	19—40	558,2	0,1289	1—39	675,8	0,2261
11—54	586,7	0,1982	24—57	497,5	0,0424	20—01	569,6	0,1270	1—40	679,9	0,2254
12—32	597,3	0,1966	24—58	502,7	0,0422	20—31	601,9	0,1232	1—41	684,6	0,2245
13—05	609,7	0,1948	25—04	522,3	0,0415	22—02	631,0	0,1199			
13—47	614,4	0,1941	25—16	528,3	0,0413	22—46	644,5	0,1180			
14—47	625,4	0,1927	25—30	546,6	0,0407	25—55	664,3	0,1133			
18—50	803,9	0,1662	25—35	551,8	0,0406						
21—18	812,2	0,1649	25—50	565,3	0,0401						
34—48	821,1	0,1636	25—55	568,5	0,0399						
			26—07	573,7	0,0398						
			27—00	594,1	0,0390						

критическому значению. Однако при $P_{CO} \approx 280$ мм рт. ст. разложение протекает с меньшей скоростью (11 мм рт. ст. в час), тогда как концентрация $Fe(CO)_5$ снизилась всего на 20%. При $P_{CO} = 400$ мм рт. ст. скорость разложения резко понижается и составляет 2 мм рт. ст. в час. Данный факт также не может быть объяснен явлением «захвата» и связан с влиянием окиси углерода в результате установления ложного равновесия по полученному порошкообразному металлическому железу и, следовательно, увеличением скорости обратного процесса. Наличие

слабой развитости процесса Γ в первые 3 ч. (рис. 1) связано с низкой скоростью образования ядер кристаллизации и роста их. Увеличение размера ядер и общей металлической поверхности приводит к росту скорости распада пентакарбонила. В отдельных опытах резко возрастало суммарное давление, и тем резче, чем больше количество исходного карбонила и объем мембранной камеры. Так как с увеличением объема камеры (V) равные давления окиси углерода отвечают разному количеству образовавшегося металла, а поэтому, чем больше V и количество пентакарбонила, тем активнее каталитическое влияние

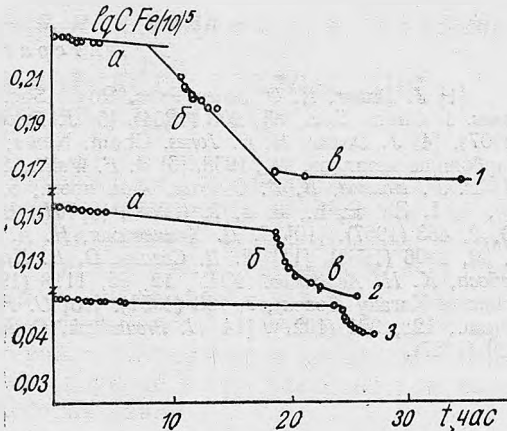


Рис. 2. Изменение концентрации пентакарбонила железа от времени ($T = 130,8^\circ C$ (1), $138^\circ C$ (2), $136,4^\circ C$ (3):

a — индукционный период; b — гетерогенное разложение на металлическом железе; γ — пассивирующее действие окиси углерода

металлической поверхности. Именно поэтому к моменту значительного действия окиси углерода процент разложившегося пентакарбонила при $130,8^\circ$ (26,70) и 138° (26,2) (рис. 2, участок γ) не зависит от температуры. Однако отвечающие им давления окиси углерода близки к 300 мм рт. ст. Отметим также, что в конце опытов мембранная камера была покрыта металлом. Согласно данным [13, 14], такое металлическое покрытие образуется из частиц амикронных размеров. При толщине 16—63 мм она обладает электропроводностью ($1,4-1,5 \cdot 10^{-4} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) в семь раз меньшей, чем компактное металлическое железо. Это свидетельствует о дисперсной структуре ее и каталитической активности.

Таблица 2

Константы скорости разложения пентакарбонила железа при P_{CO} , мм рт. ст.

210—280		180—200		175—300		130—290	
$T^\circ C$	K_1	$T^\circ C$	K	$T^\circ C$	K	$T^\circ C$	K
130,8	$3,26 \cdot 10^{-4}$	136,4	$4,8 \cdot 10^{-4}$	138,0	$7,1 \cdot 10^{-4}$	141,7	$9,2 \cdot 10^{-4}$

Анализ полученного экспериментального материала подтверждает высказанное выше мнение относительно разнообразных факторов, влияющих на разложение пентакарбонила железа. Именно это объясняет высокую погрешность расчетов, значительно превышающую точность экспериментальных данных, при установлении порядка реакции для всего процесса разложения.

Экспериментальные данные представлены на рис. 2 в виде функции $\lg C = f(t)$. Зависимость $1:C = f(t)$ приводит к зеркальному отражению кривой (см. рис. 2). Расчет кажущейся энергии активации по индукционному периоду связан с большими погрешностями. Мы рассчитали скорости разложения пентакарбонила железа на металлическом порошке (участок б), представленные в табл. 2. Из зависимости $\lg K = f(1/T^\circ K)$ установлена кажущаяся энергия активации распада пентакарбонила гетерогенного процесса, равная $11,5 \pm 1,5$ ккал/моль.

Литература

- [1] J. Dewar, H. O. Jones. Proc. Roy. Soc., 76, 558. (1905). [2] J. Dewar, H. O. Jones. J. Chem. Soc., 85, 203 (1904). [3] J. Dewar, H. O. Jones. Proc. Roy Soc., 79, 66 (1907). [4] J. Dewar, H. O. Jones. Chem. News, 96, 75 (1907). [5] Н. А. Белозерский. Карбонилы металлов. М., 1958. [6] A. E. Wollis, S. C. Townshend. U. S. P., 2378053 (1945). [7] В. Л. Волков, В. Г. Сыркин. Хим. пром., 5, 352 (1965). [8] H. E. Carlton, I. N. Oxley. A. I. Ch. E. L., 8, 1, 79 (1965). [9] Н. Н. Каптарадзе, Н. П. Соколова. ЖФХ, 40, 2, 453 (1967). [10] О. Д. Кричевская, Н. А. Белозерский, Л. Д. Сегаль и др. ЖНХ, 8, 68, 1806 (1963). [11] Л. Д. Сегаль, О. Д. Кричевская, Н. А. Белозерский, Н. Е. Колотова, К. Н. Анисимов. ЖНХ, 12, 65, 1118 (1967). [12] Т. Сомодзаки. Японск. хим. ж. (Ниппон Кагаку Дзаси), 7, 106 (1951). [13] U. Freundlich, C. Patscheke, U. Zocher. Z. Phys. Chem., 128, 321 (1927). [14] U. Freundlich, C. Patscheke, U. Zocher. Z. Phys. Chem., 130, 289 (1927).