

А. К. БАЕВ, Л. Г. ФЕДУЛОВА

ТЕНЗИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ В ДВОЙНЫХ СИСТЕМАХ КАРБОНИЛОВ ХРОМА И ВОЛЬФРАМА С ПЕНТАКАРБОНИЛОМ ЖЕЛЕЗА

Большинство карбонидов металлов имеют дипольный момент, близкий к нулевому значению [1,2]. Основываясь на этом положении и на сходстве электронной структуры атома металла в карбонильном соединении со структурой инертного газа, все карбониды металлов рассматривают как соединения, не способные образовывать ассоциированные частицы в расплавленном состоянии и полимерные молекулы в паре. Однако у карбонида никеля и пентакарбонида железа [3] установлена полимеризация в паре, а в их двойной системе предположено образование в парах комплексного соединения $\text{FeNi}(\text{CO})_9$ [3,5]. Уже эти сведения изменяют наше представление о карбонидах металлов как об инертных соединениях, хотя для его окончательного утверждения необходимы дополнительные данные и прежде всего термодинамические характеристики различных двойных систем.

По Граффундеру [6] и Бергману [7], пентакарбонил железа обладает небольшим конечным моментом, но отличным от дипольного момента карбонида никеля, и, следовательно, в двойных карбонильных системах этих веществ с карбонидами металлов шестой группы следует ожидать проявление склонности к взаимодействию.

Для проверки этого положения нами изучены двойные системы



Исследование проводилось тензиметрическим методом с мембранным нуль-манометром на установке, описанной в работе [4]. Измеренные значения давления пара в системах $\text{Fe}(\text{CO})_5 - \text{Cr}(\text{CO})_6$ и $\text{Fe}(\text{CO})_5 - \text{W}(\text{CO})_6$ приведены в табл. 1 и 2.

Растворимость карбонидов хрома и вольфрама устанавливалась по пересечению полулогарифмических прямых из графика зависимости [8]

$$\lg P = f\left(\frac{1}{T^\circ\text{K}}\right).$$

Полученные значения представлены в табл. 3. Из этих данных следует, что растворимость $\text{Cr}(\text{CO})_6$ и $\text{W}(\text{CO})_6$ в карбониле железа в изученном интервале температур незначительна. В системе с карбонидом хрома имеет место более крутой ход растворимости с температурой, чем в системе $\text{Fe}(\text{CO})_5 - \text{W}(\text{CO})_6$ и, следовательно, степень взаимодействия в них между компонентами также различна.

В табл. 4 приведены термодинамические характеристики суммарного процесса парообразования в системах $\text{Fe}(\text{CO})_5 - \text{Cr}(\text{CO})_6$ и $\text{Fe}(\text{CO})_5 - \text{W}(\text{CO})_6$ в области, близкой к чистому пентакарбонилу железа, в присутствии твердой фазы и для расплава.

Таблица 1

Давление пара над смесями системы $Fe(CO)_5-Cr(CO)_6$, мм рт. ст.

Содержание $Cr(CO)_6$, вес. %					
2,51		3,38		6,91	
T	P	T	P	T	P
11,70	9,0	15,07	11,9	15,06	12,9
15,20	12,3	18,63	16,6	18,67	16,5
17,70	16,0	19,25	18,2	19,27	17,6
23,04	24,1	22,12	21,5	22,12	21,7
32,74	41,2	30,87	36,6	23,07	22,6
42,73	71,4	34,57	44,6	27,22	29,3
49,90	99,6	40,90	61,7	30,80	37,2
52,10	109,3	46,70	82,7	34,48	45,5
53,10	126,5	47,40	86,0	37,15	51,3
55,70	128,0	52,06	108,3	40,90	63,9
57,15	136,8	53,98	115,3	47,40	86,6
57,20	137,1	55,40	123,8	47,90	83,7
60,10	156,1	57,22	133,8	52,03	105,7
60,30	157,7	60,30	153,8	53,95	115,6
60,43	158,2			55,26	120,7
60,43	158,2			57,25	132,3
				60,28	151,4

Таблица 2

Давление пара над смесями системы $Fe(CO)_5-W(CO)_6$, мм рт. ст.

Содержание $W(CO)_6$, вес. %											
3,89				4,04				7,01			
T	P	T	P	T	P	T	P	T	P	T	P
5,67	9,2	12,90	14,5	65,00	185,3	6,23	8,1	12,70	15,3	41,95	72,7
6,65	9,5	15,10	16,3	66,40	193,7	12,95	13,3	14,40	15,2	42,37	76,7
11,74	13,9	17,70	19,3	68,20	207,3	15,10	15,7	17,80	19,0	44,25	81,1
12,30	14,5	20,13	21,8	69,20	215,0	17,70	19,7	20,00	24,9	47,60	96,5
22,00	29,2	23,77	26,7	74,30	265,0	20,13	21,4	22,53	26,7	47,60	92,2
29,54	40,4	24,90	28,3	75,60	277,2	21,12	24,7	25,40	35,5	47,90	95,2
36,18	58,5	29,10	36,0	78,60	305,4	23,73	26,9	26,48	34,8	49,44	101,1
38,00	63,4	34,93	50,8	81,70	337,0	27,67	34,3	26,70	34,1	59,30	123,4
41,42	73,3	37,80	59,4	82,30	351,3	29,10	36,9	29,30	36,7	54,30	120,6
43,70	85,6	39,3	62,3			29,20	37,0	32,20	44,8	55,90	130,1
46,46	93,9	40,83	66,5			34,93	48,6	33,13	47,7	58,30	144,2
47,53	100,9	45,12	81,4			37,93	58,2	34,95	56,0	60,60	158,1
57,10	154,7	49,60	100,3			40,75	66,1	37,08	66,0		
59,55	170,6	50,23	102,5			45,07	80,6	40,35	65,6		
						50,23	101,1	40,50	68,5		

Зависимость давления пара в присутствии твердого $Cr(CO)_6$ или $W(CO)_6$ от температуры соответственно для систем $Fe(CO)_5-Cr(CO)_6$ и $Fe(CO)_5-W(CO)_6$ может быть выражена уравнениями:

$$\lg P_{\text{мм рт.ст.}} = - \frac{2325,91}{T} + 9,2112, \quad (1)$$

$$\lg P_{\text{мм рт.ст.}} = - \frac{2331,48}{T} + 8,9493. \quad (2)$$

Таблица 3

Растворимость карбонила хрома и вольфрама в пентакарбониле железа

Исходное количество карбонила		Содержание $MVl(CO)_6$, вес. %	Объем мембран- ной камеры, см ³	T полного рас- творения, °C	T кипения, °C
железа	$MVl(CO)_6$				
<i>Карбонил хрома</i>					
4,0642	0,1044	2,51	16,10	28,06	99,2
3,4570	0,1210	3,38	18,10	29,70	100,8
5,1527	0,3823	6,91	19,75	40,62	104,2
<i>Карбонил вольфрама</i>					
1,2338	0,0499	3,89	17,90	18,73	105,0
3,2539	0,1370	4,04	36,75	18,75	102,0
4,1718	0,3146	7,01	18,85	20,10	107,7
				43,00	

Таблица 4

Термодинамические характеристики процесса парообразования

Содержание, вес. %	Температурный интер- вал, °C	ΔH_T^0 , ккал/моль	ΔS_T^0 , э. е.
<i>Система пентакарбонил железа — карбонил хрома</i>			
2,51	11—28,7	$10,20^* \pm 0,30$	$27,64^* \pm 1,0$
	28—60	$10,00 \pm 0,30$	$26,97 \pm 1,0$
3,38	13—18,75	$11,10^* \pm 0,30$	$31,10 \pm 1,0$
	18,75—83	$9,86 \pm 0,30$	$27,00 \pm 1,0$
6,91	6—20,10	$10,64 \pm 0,30$	$28,97^* \pm 1,0$
	20,10—50	$9,26 \pm 0,30$	$24,55 \pm 1,0$
<i>Средние значения</i>			
	11—41	$10,65^* \pm 0,30$	$29,20^* \pm 1,0$
<i>Система пентакарбонил железа — карбонил вольфрама</i>			
3,39	5—28,73	$9,74^* \pm 0,20$	$26,00^* \pm 0,40$
	28,73—60	$8,79 \pm 0,20$	$23,15 \pm 0,40$
	13—18,75	$9,74^* \pm 0,20$	$26,00^* \pm 0,40$
	18,75—83	$9,47 \pm 0,20$	$25,00 \pm 0,40$
4,04	20,1—50	$9,41 \pm 0,20$	$25,07 \pm 0,40$
	12—43	$10,20^* \pm 0,20$	$27,75^* \pm 0,40$
7,01	43—60	$8,33 \pm 0,20$	$21,85 \pm 0,40$
	<i>Средние значения</i>		
	5—43	$10,11^* \pm 0,20$	$26,60 \pm 0,80$

Примечание. Звездочкой отмечено присутствие твердой фазы.

Изменение изобарного потенциала при парообразовании для тех же систем равно:

$$\Delta G_T^0 = 10\,650 - 29,20T \quad 11 - 41^\circ; \quad (3)$$

$$\Delta G_T^0 = 10\,000 - 26,60 \cdot T \quad 5 - 43^\circ. \quad (4)$$

Изменение изобарного потенциала при испарении индивидуального пентакарбонила железа [3] описывается уравнением (4)

$$\Delta G_T^0 = 9330 - 24,82 \cdot T. \quad (5)$$

Термодинамические характеристики для процесса растворения карбониллов хрома и вольфрама в пентакарбониле железа вычислены по уравнениям (3—5) и приведены в табл. 5.

Таблица 5

Термодинамические характеристики растворения карбониллов хрома и вольфрама

Система	Растворение соединения	ΔH^0 , ккал/моль	ΔS^0 , э. е.
$\text{Cr}(\text{CO})_6 - \text{Fe}(\text{CO})_5$	$\text{Cr}(\text{CO})_6$	1,32	4,38
$\text{W}(\text{CO})_6 - \text{Fe}(\text{CO})_5$	$\text{W}(\text{CO})_6$	0,67	1,78

Повышенное значение ΔH_T^0 и ΔS_T^0 для растворения карбонила хрома в системе $\text{Cr}(\text{CO})_6 - \text{Fe}(\text{CO})_5$ свидетельствует о меньшей экзотергичности взаимодействия в этой системе по сравнению с системой $\text{W}(\text{CO})_6 - \text{Fe}(\text{CO})_5$. Снижение термодинамических характеристик растворения $\text{Cr}(\text{CO})_6$ и $\text{W}(\text{CO})_6$ в пентакарбониле железа позволяет предполагать, что ΔH_T^0 и ΔS_T^0 растворения карбонила молибдена в $\text{Fe}(\text{CO})_5$ также будут занимать промежуточное положение в ряду $\text{Cr}(\text{CO})_6 - \text{Mo}(\text{CO})_6 - \text{W}(\text{CO})_6$. Такой ход изменения способности к взаимодействию у карбониллов металлов находится в соответствии с увеличением размера атома металла и теплот образования и, вероятно, с энергией кристаллической решетки.

Учитывая слабое взаимодействие между карбонилами металлов в системах $\text{Cr}(\text{CO})_6 - \text{Fe}(\text{CO})_5$ и $\text{W}(\text{CO})_6 - \text{Fe}(\text{CO})_5$, по полученным значениям растворимости (табл. 3) экстраполяцией на температуры плавления индивидуальных карбонильных соединений мы построили диаграммы плавкости рассматриваемых систем (рис. 1).

Для оценки характера изменения свойств в системах карбониллов металлов в табл. 6 и на рис. 2,3 представлены изотермы давления пара в зависимости от состава расплава. Из рисунков видно, что в исследуемых системах наблюдается положительное отклонение от идеальности, причем в системе $\text{Cr}(\text{CO})_6 - \text{Fe}(\text{CO})_5$ оно значительно выше, чем в системе $\text{W}(\text{CO})_6 - \text{Fe}(\text{CO})_5$.

Так как карбонилы металлов железа и никеля следует рассматривать как молекулярные жидкости, в которых присутствуют и ассоциированные молекулы [3], при растворении в них карбониллов хрома, молибдена и вольфрама должны об-

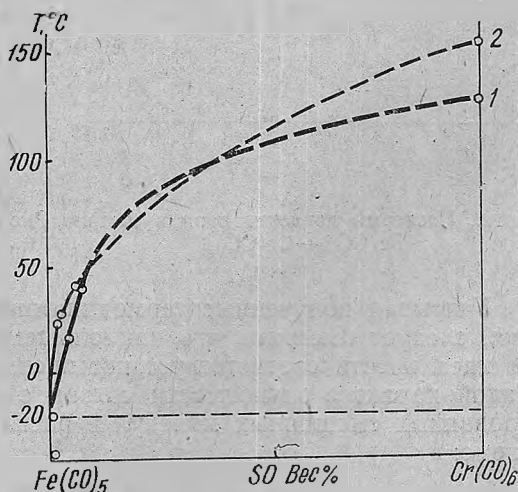


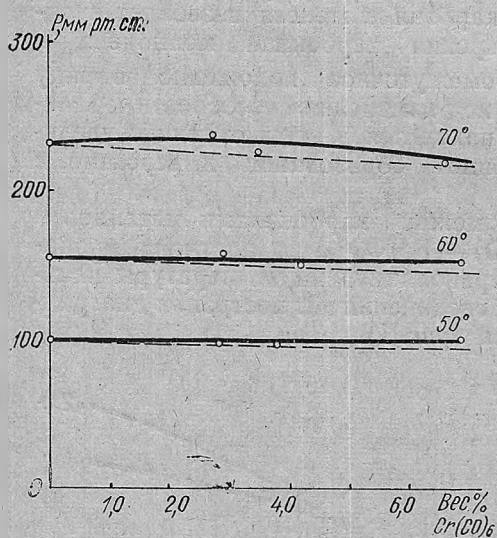
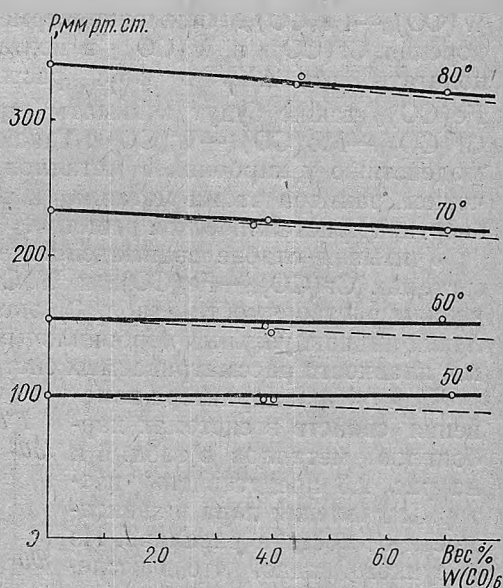
Рис. 1. Диаграмма плавкости:
1 — системы $\text{Fe}(\text{CO})_5 - \text{Cr}(\text{CO})_6$; 2 — системы $\text{Fe}(\text{CO})_5 - \text{W}(\text{CO})_6$.

Таблица 6

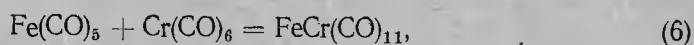
Давление пара над расплавами карбонильных систем, мм рт. ст.

T, °C	Система Cr(CO) ₆ — Fe(CO) ₅			Система W(CO) ₆ — Fe(CO) ₅			T, °K
	содержание Cr(CO) ₆ , вес. %			содержание W(CO) ₆ , вес. %			
	2,51	3,38	6,91	3,89	4,04	7,1	
50	98,6	96,2	96,6	100,2	99,8	104,7	100,0
60	157,6	153,0	148,9	151,7	137,4	154,5	155,2
70	237,1	229,6	217,8	218,8	226,5	218,3	232,3
80	366,8	352,0	352,0	323,0	342,8	314,8	335,6

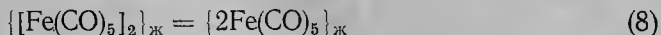
разовываться сложные смешанные карбонильные молекулы. При этом неизбежно более или менее заметно изменится структура жидкого состояния. Степень взаимодействия, а также степень изменения структуры расплава должны находиться в прямой зависимости от величины термодинамических характеристик.

Рис. 2. Изотермы давления пара в системе Fe(CO)₅—Cr(CO)₆.Рис. 3. Изотермы давления пара в системе Fe(CO)₅—W(CO)₆.

Учитывая полученные термодинамические характеристики растворения, следует отметить, что наибольшему положительному отклонению от идеальности соответствует повышенная эндоэргичность растворения. Такой характер зависимости связан с процессом образования ассоциированных смешанных молекул в расплаве, вероятно, протекающим по схеме:



что приводит к смещению равновесия



в сторону образования в расплаве большей доли мономерных молекул пентакарбонила железа.

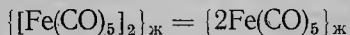
Так как летучесть мономерных молекул пентакарбонила железа ($\Delta H_T^0 = 9,04$ ккал/моль) примерно в два раза выше летучести димерных форм ($\Delta H_T^0 = 18,56$ ккал/моль), осуществление процессов (6) и (7) неизбежно приведет к положительному отклонению от идеальности. Повышение содержания растворенного вещества $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$ может привести к снижению положительного отклонения в силу концентрационных особенностей. В конечном итоге положительное отклонение от идеальности, доля этого отклонения и охватываемая ею область составов должны зависеть от соотношения теплот испарения мономерных, димерных форм компонентов, а также прочности и летучести смешанных форм молекул.

Выводы

1. Проведено измерение давления пара в системах $\text{Cr}(\text{CO})_6$ — $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{W}(\text{CO})_6$ — $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в области составов, близких к пентакарбонилу железа.

2. Определены растворимость карбониллов хрома и вольфрама в карбониле железа и термодинамические характеристики суммарного процесса паробразования и растворения $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$ в пентакарбониле железа.

3. Положительное отклонение от идеальности в области, близкой к чистому пентакарбонилу железа, объясняется образованием в расплаве ассоциированных смешанных молекул, смещением равновесия



в сторону уменьшения содержания труднолетучих димерных форм.

Литература

- [1] Н. А. Белозерский. Карбонилы металлов. М., 1958. [2] О. А. Осипов, В. М. Минкин. Справочник по дипольным моментам. М., 1965. [3] А. К. Баев, В. В. Демьянчук. Совершенствование техники и технологии производств. Минск, 1967. [4] А. К. Баев, см. наст. сборник, стр. 35 [5] J. Dewar, H. O. Jones. *Proc. Roy. Soc.*, 76, 558 (1905) [6] W. Graffunder, E. Heumann. *Z. Phys. Chem. B.*, 15, 337 (1932). [7] S. Berkman, H. Zocher. *Z. Phys. Chem.*, 124, 318 (1926); *Phys. Z.* 32, 507 (1922). [8] Г. И. Новиков, А. К. Баев, О. Г. Поляченко. Химия редких элементов. Л., 1964.