

А. К. Баев, И. Л. Гайдым, Н. А. Белозерский, О. Д. Кричевская

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ГЕКСАКАРБОНИЛА ВОЛЬФРАМА

Исследование термического разложения гексакарбонила вольфрама [1] проведено статическим методом в атмосфере инертного газа, и получены значения кажущейся энергии активации, равные 39,6—45,8 ккал/моль. Однако эти величины установлены без учета влияния давления окиси углерода и металлической поверхности. Нами проведе-

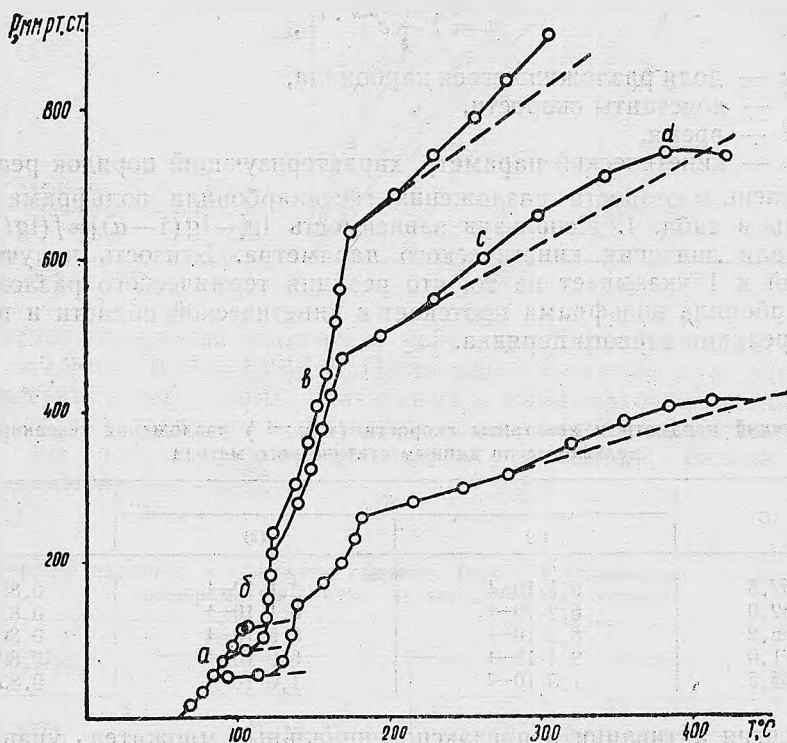


Рис. 1. Зависимость $P=f(T)$ термического разложения $W(CO)_6$ сублимации (а), разложения (б, в), десорбции CO (с) и разложения окиси углерода на металле (д) по данным статического метода.

но изучение термического разложения $W(CO)_6$ в широком интервале температур.

Исследование проведено статическим с мембранным нульманометром [2] и квазистатическим методами. Разложение карбонила вольфрама в промежуточной температурной области проведено с помощью метода, использованного в работах [3, 4]).

Результаты исследования первым методом в интервале 157,5—185,5°C приведены в виде зависимости общего давления от температуры

на рис. 1. Исследования показали, что после перехода в пар (линия *a*) заметное разложение наступает при температуре выше 150°C в отличие от приведенной в литературе [1] температуры 215°C. При давлении углерода 100—200 мм рт. ст. разложение $W(CO)_6$ резко тормозится (линия *b*). Последующее повышение температуры приводит к разложению карбонила (линия *в*).

Количества окиси углерода, вычисленные по схеме $W(CO)_6 = W + 6CO$ и установленные экспериментально, не согласуются между собой, что следует связать с адсорбцией окиси углерода на металлическом мелкодисперсном порошке вольфрама. На это указывает увеличение давления окиси углерода (линия *c*) по сравнению с линией, отвечающей газовому расширению. При температуре выше 500°C осуществляется распад окиси углерода (линия *d*) по схеме $2(CO) = [C] + (CO)_3$.

Математическая обработка экспериментальных данных проведена с помощью уравнений [5,6—9]

$$1 - \sqrt[3]{1 - \alpha} = kt, \quad (1)$$

$$\alpha = 1 - e^{-k' \cdot t^n}, \quad (2)$$

где α — доля разложившегося карбонила,

K, K' — константы скорости,

t — время,

n — кинетический параметр, характеризующий порядок реакции.

Степень и скорости разложения гексакарбонила вольфрама представлены в табл. 1. Используя зависимость $\lg[-\lg(1-\alpha)] = f(\lg t)$, мы рассчитали значения кинетического параметра. Близость полученных значений к 1 указывает на то, что реакция термического разложения гексакарбонила вольфрама протекает в кинетической области и подчиняется реакции первого порядка.

Таблица 1

Кинетический параметр и константы скорости (мин^{-1}) разложения гексакарбонила вольфрама по данным статического метода

$T, ^\circ\text{C}$	K		n
	(1)	(2)	
157,5	$9,1 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	0,85
162,0	$6,2 \cdot 10^{-4}$	$6,1 \cdot 10^{-4}$	0,81
166,2	$8,2 \cdot 10^{-4}$	$6,9 \cdot 10^{-4}$	0,80
171,0	$9,4 \cdot 10^{-4}$	$6,9 \cdot 10^{-4}$	0,82
185,5	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,83

Энергия активации и предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса, вычисленные с помощью уравнений (1) и (2), имеют одинаковое значение: $E = 20,6 \pm 1,5$ ккал/моль и $A = 1 \cdot 10^7$.

Имеющиеся в литературе сведения по термическому разложению твердых веществ реакций типа

$$AB_{\text{ТВ}} = A_{\text{ТВ}} + B_{\text{ГАЗ}}$$

указывают на то, что значение энергии активации может сильно зависеть от давления газообразного продукта реакции [10]. Поэтому мы провели изучение термического разложения $W(CO)_6$ квазистатическим методом в интервале 300—480°C.

Некоторые экспериментальные данные представлены на рис. 2 в

виде зависимости степени разложения от времени. Давление окиси углерода после полного разложения составляло 1 атм.

Значения констант скорости разложения $W(\text{CO})_6$, установленные из графика зависимости $1 - \sqrt[3]{1 - \alpha} = f(t)$ или $\lg(1 - \alpha) = f(t)$, представлены в табл. 2.

Энергии активации, рассчитанные по двум рядам констант скорости разложения, соответственно равны $E_1 = 3,7 \pm 0,9$ и $E_2 = 4,2 \pm 0,3$ ккал/моль.

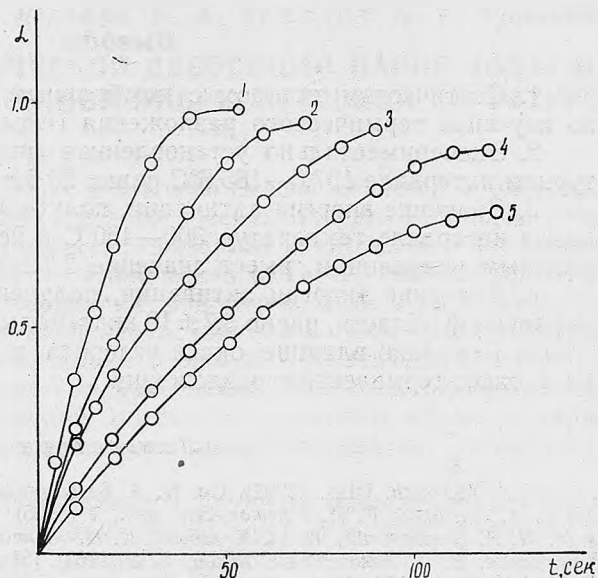


Рис. 2. Зависимость $\alpha = f(t)$ по данным квазистатического метода:

1 — 480°C; 2 — 400; 3 — 380; 4 — 350; 5 — 300°C.

Преэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса имеет значения $A_1 = 7,9 \cdot 10^{-2}$ и $A_2 = 1,2 \cdot 10^{-1}$. Произведя математическую обработку экспериментальных данных, полученных в промежуточной температурной области статического и квазистатического метода в интервале 230—280°C, мы получили значение энергии активации, равное $37,0 \pm \pm 1,0$ ккал/моль.

Таблица 2

Кинетический параметр и константы скорости (сек⁻¹) разложения гексакарбонила вольфрама по данным квазистатического метода

T, °C	K		n
	(1)	(2)	
300	$4,75 \cdot 10^{-3}$	$7,7 \cdot 10^{-3}$	1,66
350	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	1,53
380	$7,1 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,13
400	$8,2 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	1,24

При анализе полученных данных нетрудно заметить, что значение энергии активации возрастает по мере снижения температуры. Качественное изучение процесса разложения гексакарбонила вольфрама с использованием глицеринового термостата для визуального наблюдения позволило установить, что с ростом температуры скорость этого процесса превышает скорость его сублимации. Как следствие этого распространение металлической поверхности по высоте реакционной части прибора уменьшается и при температуре 480°C ограничивается нижней

частью прибора. Таким образом, увеличение значения энергии активации взаимосвязано с адсорбцией окиси углерода на металлическом мелкодисперсном вольфраме. С понижением температуры это проявляется в большей мере.

430	$7,9 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	1,26
460	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	1,25
480	$9,1 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	1,42

Выводы

1. Статическим методом с мембранным нуль-манометром проведено изучение термического разложения гексакарбонила вольфрама.

2. Экспериментально установленная энергия активации в температурном интервале 157,5—185,5°C равна $20,6 \pm 1,5$ ккал/моль.

3. Значение энергии активации, полученной квазистатическим методом в интервале температур 300—480°C и установленной по двум независимым уравнениям, имеет значение $3,7 \pm 0,9$ и $4,2 \pm 0,3$ ккал/моль.

4. Значение энергии активации, полученное в промежуточной температурной области, равно $3,7 \pm 1,0$ ккал/моль.

5. Показано влияние окиси углерода и металлической поверхности на процесс термического разложения.

Литература

- [1] A. MiHasch. Diss. (1902). См. Н. А. Белозерский. Карбонилы металлов. М., 1958.
[2] С. А. Шукарев, Г. И. Новиков. Зав. лаб., 1 (1965) [3] Л. Д. Сегаль, О. Д. Кричевская, Н. А. Белозерский, Н. Е. Колобова, К. Н. Анисимов. ЖНХ, 12, 5 (1966). [4] О. Д. Кричевская, Н. А. Белозерский. ЖНХ, 8, 8 (1963). [5] Avrami. G. Chem. Phys. 7 (1939); 8, 212 (1940); 9, 177 (1941). [6] С. З. Рогинский, Е. Шульц. Укр. хим. ж. 3, 177 (1928); Z. Phys. Chem. A 138, 21 (1928). [7] А. Н. Колмогоров. Изв. АН СССР, отд. матем. наук, 3 (1937). [8] В. В. Ерофей. ДАН СССР, 52 (1946). [9] С. А. Казеев. Металлург, 6 (1936). [10] Н. М. Павлюченко, Е. А. Продан. В сб.: Гетерогенные химические реакции. Минск, 68 (1961).