

И.Л. Гайдим, А.К. Баев

КИНЕТИКА ТЕРМОРАСПАДА ДЕКАКАРБОНИЛА РЕНИЯ

В ряде работ последних лет [1,2] было показано, что процесс термического разложения карбониллов металлов сопровождается каталитическим действием металлического порошка и влиянием окиси углерода. В силу этих причин экспериментально устанавливаемые величины энергии активации разложения карбониллов металлов принимают резко отличные значения.

А.А. Гинзбург [3], изучая кинетику терморазложения $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ манометрическим методом при постоянном объеме

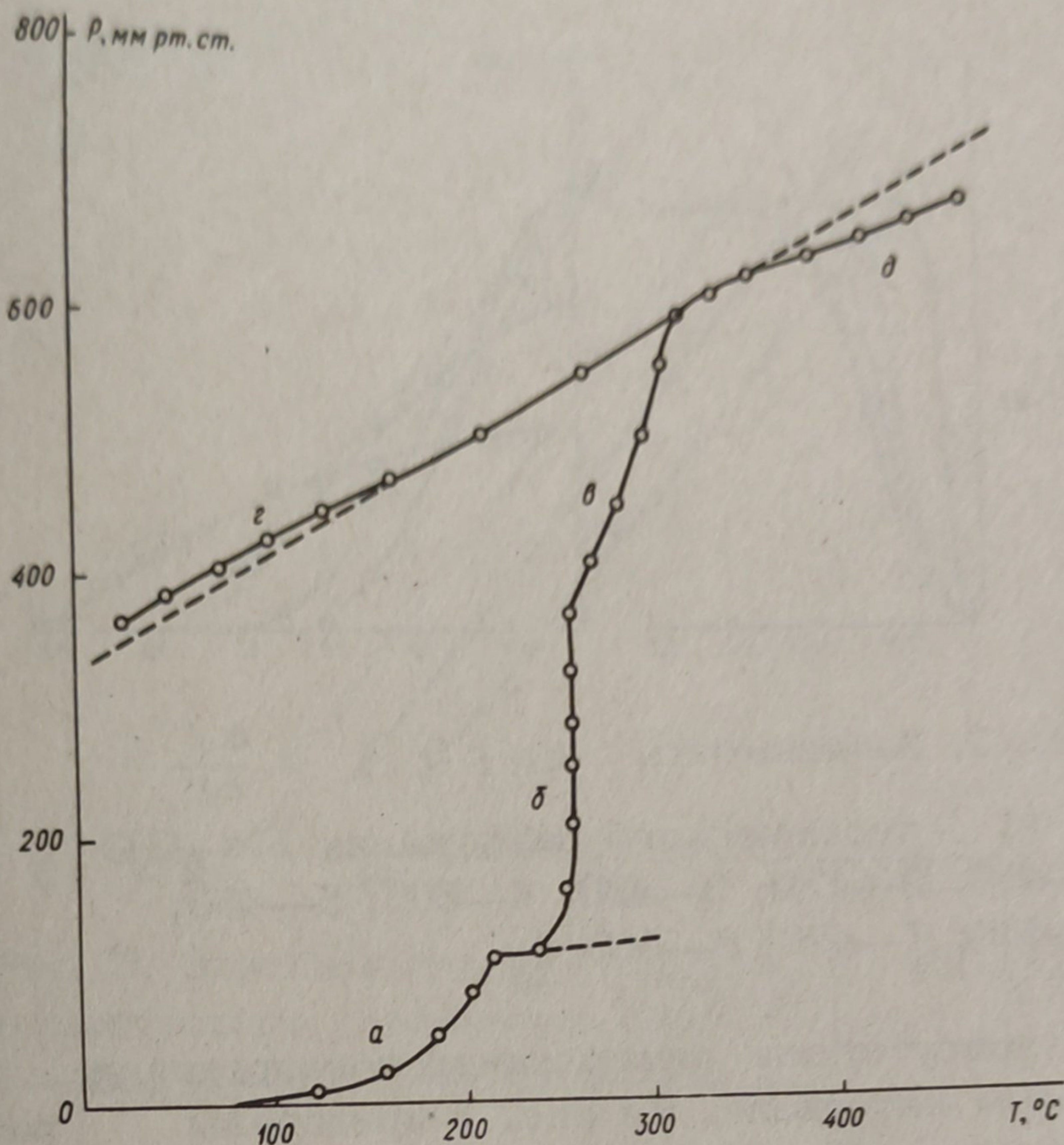


Рис. 1. Зависимость $P_{CO} = f(T^{\circ}C)$ термического разложения $Re_2(CO)_{10}$ при $T = 232,8^{\circ}C$:
 а--сублимация; б, в--разложение; г--адсорбция; д--разложение CO.

системы в интервале $250 - 420^{\circ}C$, показал, что экспериментальные данные до $315^{\circ}C$ описываются уравнением реакции первого порядка и энергия активации равна $18,6$ ккал/моль.

Наши исследования этого процесса статическим методом с мембранным нуль-манометром [4] в интервале $217 - 242^{\circ}C$ однозначно указали на установление в системе ниже $220^{\circ}C$ ложного равновесия, при давлениях окиси углерода на $3-5$ порядков ниже давления, отвечающего термодинамическому равновесию. Как следствие этого, рассчитанная энергия активации разложения $Re_2(CO)_{10}$ равна $38,2$ ккал/моль. Процесс протекает также в кинетической области.

Целью настоящей работы является изучение кинетики термического разложения декакарбонила рения в условиях отсутствия влияния окиси углерода на кинетические характеристики. С этой целью изучено разложение $Re_2(CO)_{10}$ и поведение окиси

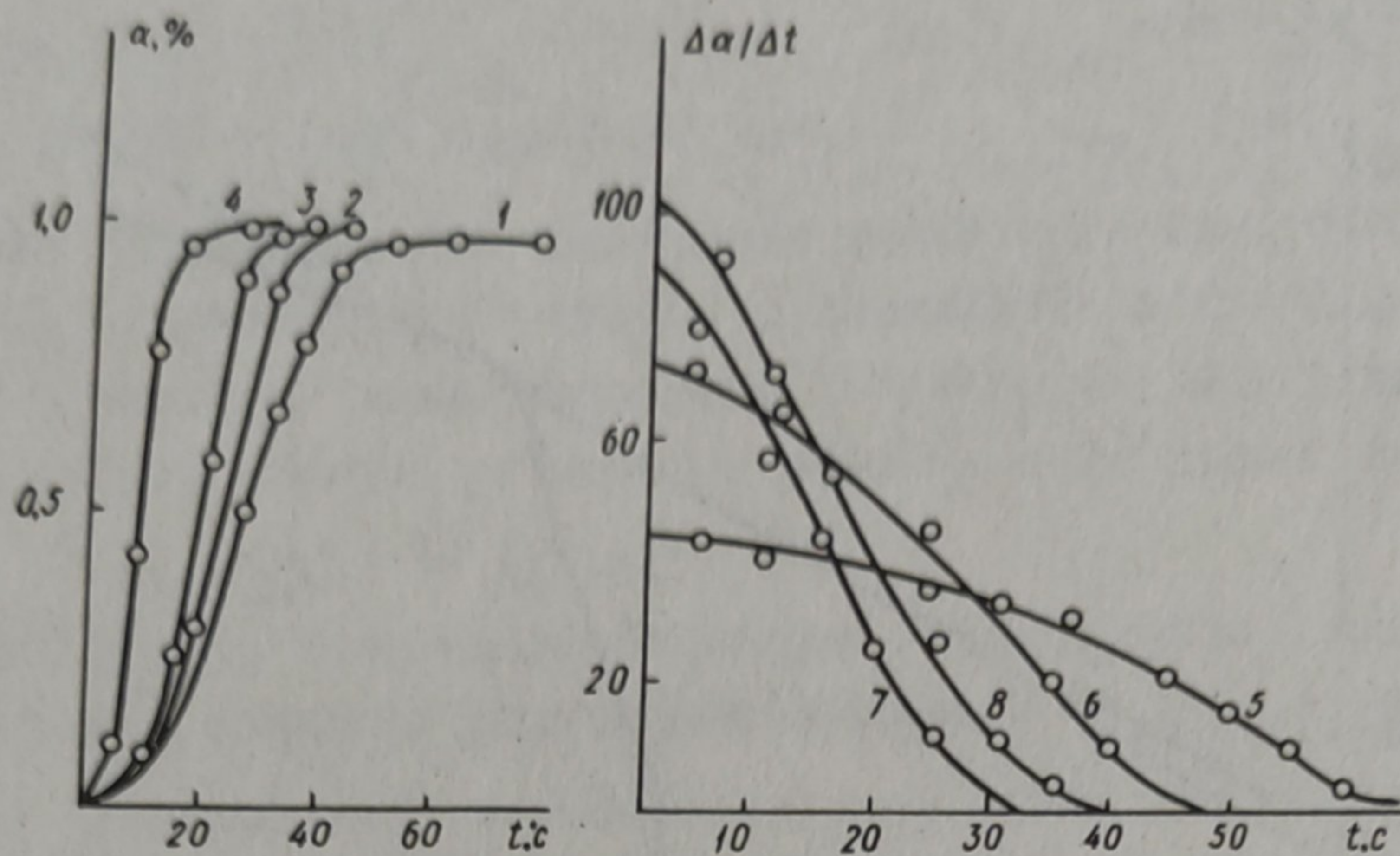


Рис. 2. Зависимость $\alpha = f(t)$ и $\frac{\Delta\alpha}{\Delta t} = f(t)$ термического разложения $\text{Re}_2\text{CO}_{10}$
 1—455; 2—470; 3—480; 4—500; 5—450;
 6—465; 7—490; 8—500 °C

углерода в присутствии мелкодисперсного рения в широком температурном интервале. На рис. 1 приведены результаты одного из опытов. Как видно из рисунка, десорбция окиси углерода (ветвь г) в значительной степени зависит от температуры и практически заканчивается ниже 200 °C. Увеличение P_{CO} с 600 до 760 мм рт.ст. несколько расширит температурный интервал десорбции. Выше 300 °C становится заметным процесс диспропорционирования окиси углерода $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$, однако скорость этого процесса несоизмерима со скоростью разложения карбонила рения.

Кинетическое изучение термического разложения декакарбонила рения проведено в интервале 450 – 500 °C с помощью метода газового вытеснения. На рис. 2 показан ход кривых и скорости разложения $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ во времени в изотермических условиях. Из приведенных данных видно, что скорость разложения начинается с максимального значения и изменяется во времени в зависимости от концентрации. Во всех опытах степень разложения близка к единице уже по истечении 40 – 50 с.

Анализ полученных данных [5,6] проводился с помощью уравнений:

$$\alpha = 1 - e^{-Kt^n}; \quad (1)$$

$$1 - \sqrt[3]{1 - \alpha} = Kt. \quad (2)$$

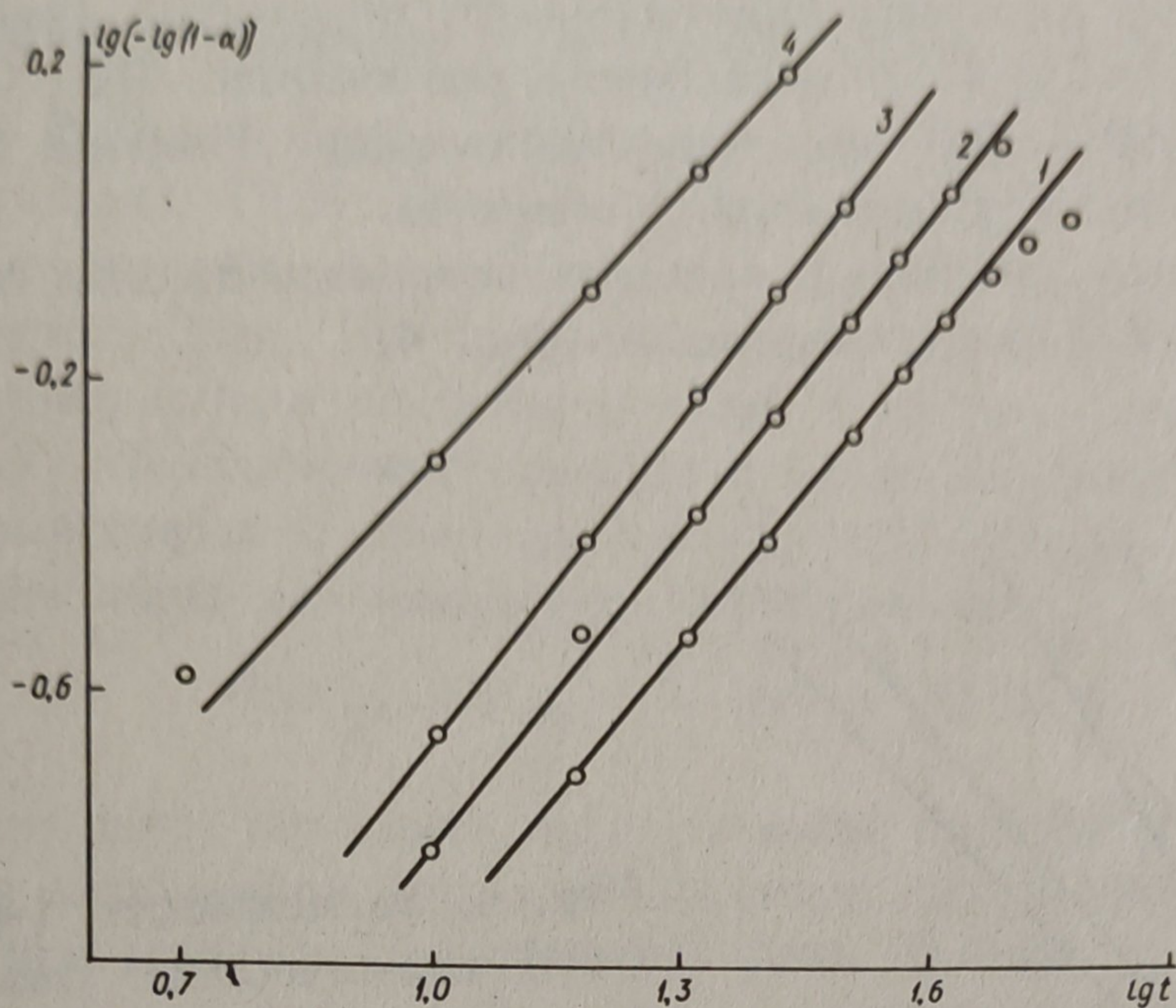


Рис. 3. Зависимость $\lg \left[-\lg(1-\alpha) \right] = f(\lg t)$ термического разложения $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$:
1--450; 2--460; 3--475; 4--490 °С.

Таблица 1. Константы скорости (с^{-1}) и кинетический параметр термораспада декакарбонила рения

Т °С	Константа К по уравнениям		П
	(1)	(2)	
450	0,0955	0,0522	1,10
455	0,1452	0,0655	0,95
460	0,1081	0,0683	1,20
465	0,1373	0,0757	1,05
470	0,1758	0,0832	1,00
475	0,1531	0,0901	1,25
480	0,1641	0,0946	1,40
485	0,1964	0,1007	1,30
490	0,2255	0,1219	1,40
495	0,2536	0,1262	1,20
500	0,2838	0,1727	1,35

Кинетический параметр "П" установлен из функциональной зависимости $\lg[-\lg(1-\alpha)] = f(\lg t)$, вытекающей из уравнения (1) при повторном логарифмировании. При выполнении условия $n \geq 1$ процесс протекает в кинетической области [5].

Рассчитанные значения кинетического параметра (рис. 3), приведенные в табл. 1, указывают на разложение $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ в интервале $450 - 500^\circ$ при давлениях окиси углерода ниже одной атмосферы в кинетической области.

Результаты анализа некоторых исходных данных по уравнениям (1) и (2) представлены на рис. 4.

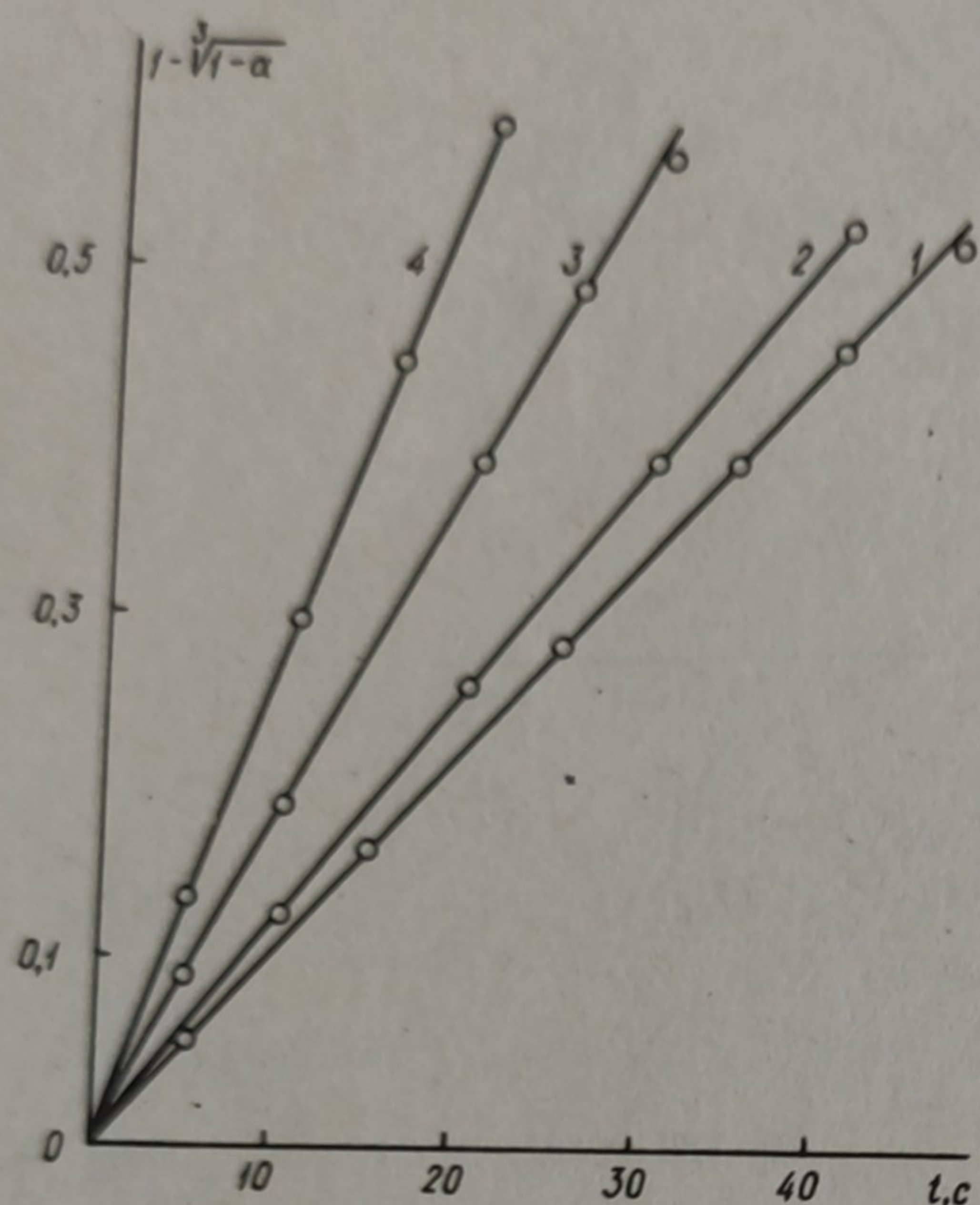


Рис. 4. Зависимость $1 - \sqrt[3]{1 - \alpha} = f(t)$ термического разложения $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$: 1 - 465° ; 2 - 470° ; 3 - 480° ; 4 - 495°C .

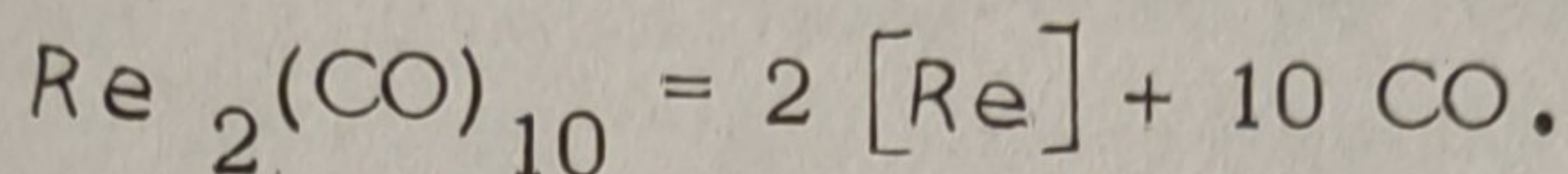
Из наклона прямых рассчитаны константы скорости термического разложения $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ при различных температурах. Используя зависимость $\lg K = f\left(-\frac{1}{T}\right)$, мы нашли энергию активации по двум независимым рядам скоростей разложения, равную $18,7 \pm 2,7$ и $19,9 \pm 2,1$ ккал/моль. Предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса соответственно равен $5,56 \cdot 10^4$ и $3,69 \cdot 10^4$.

Полученная нами энергия активации хорошо согласуется с установленной в работе [3]. Близость этих величин указывает на то, что в этой работе исследования проведены в условиях, исключающих влияние окиси углерода на разложение $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$.

Напротив, полученная нами ранее величина энергии активации ($38,2$ ккал/моль) [4] дает основание утверждать, что разложение $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ при пониженных температурах сопровождается значительным влиянием окиси углерода.

Энергия активации термораспада декакарбонила рения аномально занижена по сравнению с его теплотой образования из

металла и окиси углерода $\Delta H_{\text{обр}}^{\text{U}} \text{Re}_2(\text{CO})_{10} = 116,0$ ккал/моль, а также со средней энергией диссоциации $\text{Re}-\text{CO}$ ($43,6 \pm 2,5$ ккал/моль) [7,8]. Таким образом, теплота образования и энергия диссоциации $\text{Re}-\text{CO}$ выступают в качестве второстепенного фактора [9]. Причиной anomalно низкой энергии активации термораспада карбонила рения является каталитическое влияние металлического порошка, активные центры которого взаимодействуют с атомами металла карбонила, снижая энергию активации элементарного акта реакции



Действительно, методика эксперимента позволяет изучить разложение карбониллов после образования зародышей кристаллизации и при наличии зон перекрывания. Именно в силу этих причин получено хорошее совпадение кинетических характеристик, установленных по двум независимым уравнениям.

Воспользуемся теперь кинетическим параметром. Его изменение в пределах $1 < n < 2$ указывает на то, что число зародышей в начальный момент несравненно выше числа зародышей, образующихся в процессе распада $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$.

Кинетический параметр термического разложения $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ $n > 1$, и, следовательно, процесс протекает главным образом гетерогенно.

В изученном температурном интервале $450 - 500^\circ\text{C}$ кинетический параметр довольно четко подразделяется на два значения: $1,05 \pm 0,5$ ($450 - 470^\circ\text{C}$) и $1,30 \pm 0,05$ ($475 - 500^\circ\text{C}$). Его возрастание с повышением температуры указывает на рост числа активных центров, что обуславливает увеличение скорости и константы скорости разложения $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$.

Таким образом, каталитическое действие металлического рения на разложение декакарбонила рения сводится к металл-металл-взаимодействию атома металла, расположенного на поверхности, с атомом металла карбонила [9].

Л и т е р а т у р а

1. Баев А.К., Демьянчук В.В. Общая и прикладная химия. Сборник, 4, 18 (1972).
2. Баев А.К., Гайдим И.Л., Демьянчук В.В. Общая и прикладная химия, 4, 25 (1972).
- 3.

Гинзбург А.А. Ж. прикл. хим. 34, 1, 2569 (1961). 4. Баев А.К., Гайдим И.Л. Мат-лы Всесоюзн. конф. "Химия парообразных неорганических соединений и процессов парообразования". Минск, 1973, с.14. 5. Казеев С.А. Кинетика в приложении к металловедению. М., 1956. 6. Рогинский С.З., Шульц Е. Укр. хим. ж. 3, 177 (1928). 7. Шейман М.С., Чернова В.И. Тез.докл. Всесоюзн. конф. по термодинамике орг. соедин. 30 мая - 1 июня 1973. Горький, с.95. 8. Баев А.К. "Изв. АН БССР. Сер. хим. наук", 5, 100 (1973). 9. Баев А.К. Автореф. докт. дис. Л., 1973.