

А.К. Баев, И.Л. Гайдим

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ
ДОДЕКАКАРБОНИЛТРИОСМИЯ НА МЕТАЛЛАХ ЭЛЕМЕНТОВ
ПЕРВОГО ВСТАВНОГО ПЕРИОДА

Карбонилы металлов представляют интерес в связи с получением металлических покрытий и полиметаллических пленок. Их термическое разложение на различных поверхностях сопровождается влиянием материала подложки на кинетические характеристики. Однако сведения по этому вопросу в литературе носят лишь описательный характер.

В настоящей работе представлены результаты изучения кинетики термического разложения додекакарбонилтриосмия на хrome и дан анализ кинетических характеристик его распада на металлах элементов первого вставного периода.

Поверхность хрома получалась разложением его гексакарбонила в реакционном сосуде при 300°C в вакууме с толщиной покрытия 2000 Å. Способ получения покрытия аналогичен опи-

санному ранее [1]. Рентгено-структурный анализ указывает на отсутствие примесей в полученном металле.

Последующее разложение $Os_3(CO)_{12}$ велось после эвакуирования окиси углерода и установления в системе заданной температуры. Количество додекакарбонилтриосмия бра-лось из расчета создания в системе давления окиси углерода ниже одной атмосферы.

Изучение процесса термораспада проведено методом газо-вого вытеснения в интервале $380-500^{\circ}C$ при давлении окиси углерода ниже атмосферного, так как в этих условиях послед-няя не пассивирует разложение $Os_3(CO)_{12}$.

Все расчеты кинетических характеристик проведены с по-мощью уравнений [2,3]:

$$1 - \sqrt{1 - \alpha} = Kt, \quad (1)$$

$$\alpha = 1 - e^{-Kt^n} \quad (2)$$

и обработаны методом наименьших квадратов с использованием современной теории погрешностей.

В соответствии с положением Казеева кинетический па-раметр "n" позволяет различать кинетическую ($n \geq 1$) и диф-фузионную ($n \leq 0,5$) области. Кинетический параметр рас-считывается из графика зависимости $\lg[-\lg(1 - \alpha)] = f(\lg t)$ и представлен в табл. 1.

Изменение кинетического параметра в пределах $1 < n < 2$ указывает на снижение долевого участия процесса разложения $Os_3(CO)_{12}$ в газовой фазе с ростом температуры. В том же интервале температур кинетический параметр разложения

Таблица 1. Константы скорости (c^{-1}) и кинетический па-раметр разложения $Os_3(CO)_{12}$ на хrome

T, °C	n (±0,1)	По уравнениям		K _{раз} $Os_3(CO)_{12}$ на осмии	K _{Cr} /K _{Os}
		(1)	(2)		
380	1,15	0,0031	0,0084	0,0128	0,24
420	1,30	0,0166	0,0282	0,0242	0,69
460	1,70	0,0371	0,0622	0,0408	0,92
500	1,95	0,0954	0,1621	0,0501	1,90

$\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ в присутствии осмия остается постоянным ($1,35 \pm 0,10$) и процесс протекает с меньшим долевым участием его распада на осмии, чем на хrome. Следовательно, термическое разложение $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ зависит от каталитического действия металла "подложки". Константы скорости, полученные с помощью зависимости $1 - \sqrt[3]{1 - \alpha} = f(t)$ и уравнения (2) (табл. 1), подтверждают это мнение. Энергия активации, рассчитанная по двум уравнениям, равна $26,7 \pm 0,8$ и $24,7 \pm 0,9$ ккал/моль.

Остановимся теперь на анализе кинетических характеристик термораспада $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ на различных металлах.

Термическое разложение $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ на железе, кобальте и никеле (табл. 2) ниже 420° приводит к пониженным значениям констант скорости по сравнению с термораспадом на осмии. Учитывая, что более активным из рассматриваемых металлов является кобальт [4], отмеченную особенность невозможно связать с каталитическим действием металла.

Полученный ряд изменения констант скорости разложения осмия на никеле, железе, кобальте [1] ($K_{\text{Ni}} < K_{\text{Fe}} < K_{\text{Co}} < K_{\text{Os}}$) как будто коррелирует с энергией диссоциации $\text{M}-\text{CO}$ связи ($\text{Os} \text{ -- } 37, \text{Ni} \text{ -- } 32,48; \text{Co} \text{ -- } 32,2 \text{ и } \text{Fe} \text{ -- } 27,65$ ккал), т.е. чем меньше энергия диссоциации $\text{M}-\text{CO}$ связи, тем меньше склонность металла к присоединению группы CO . Поэтому константа скорости разложения на металле меньше. Однако изменение отмеченного выше ряда 420° на обратный ряд $K_{\text{Os}} < K_{\text{Co}} < K_{\text{Fe}}$ отрицает прямую корреляцию и указывает на обратную зависимость $D_{\text{M}-\text{CO}}$ и константы скорости разложения $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ на металлах.

Константы скорости разложения $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ на марганце, хrome и осмии (см. табл. 2) также не соответствуют вели-

Таблица 2. Константы скорости (с^{-1}) разложения $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ на металлах

$T^\circ\text{C}$	Co	Re	Mn	Cr	Ni	Os
380	0,0140	0,0093	0,0060	0,0031	0,0072	0,0128
420	0,0172	0,0277	0,0133	0,0166	0,0103	0,0242
460	0,0491	0,0406	0,0202	0,0371	0,0171	0,0408
500	0,0896	0,1231	0,0404	0,0954	0,0356	0,0501

чинам энергий диссоциации M-CO связей (Mn --23,14, Cr -- 28 и Os -- 37 ккал) [5].

Рассмотрим закономерности изменения кинетического параметра при разложении $Os_3(CO)_{12}$ на металлах шестой группы.

Промежуточное положение значения кинетического параметра ($2 > n > 1$) термического разложения $Os_3(CO)_{12}$ на молибдене (табл. 3) свидетельствует о значительном превышении числа зародышей в начальный момент по сравнению с числом зародышей, возникающих в процессе разложения $Os_3(CO)_{12}$. Таким образом, разложение $Os_3(CO)_{12}$ протекает в основном на молибдене. Среднее значение кинетического параметра термораспада $Os_3(CO)_{12}$ на осмии, равное $1,35 \pm 0,10$, находится в пределах погрешности с кинетическим параметром разложения додекакарбонилтриосмия на молибдене ($1,40 \pm 0,20$). Следовательно, имеет место равное доленое участие гетерогенного процесса разложения $Os_3(CO)_{12}$ на рассматриваемых поверхностях. В этом случае также можно предположить что константа скорости должна коррелировать с энергией диссоциации M-CO связей карбонилы молибдена и осмия, с энергией взаимодействия атома металла, расположенного на поверхности, с атомом металла карбонильного соединения.

Близкие значения $D_{Mo-CO} = 36,7$ ккал и $D_{Os-CO} = 37,0$ ккал в карбонилах $Mo(CO)_6$ и $Os_3(CO)_5$ позволяют ожидать выполнение неравенства $D_{Mo-CO} > D_{Os-CO}$ при координации одной или двух карбонильных групп на металле. В этом случае константа скорости разложения $Os_3(CO)_{12}$ на молибдене должна быть выше константы скорости его разложения на осмии. Однако экспериментальные данные (см. табл. 3) противоречат этому предположению. Если признать справедливым второе предположение, то изменение константы скорости должно быть связано с числом активных центров на металле и энергией металл-металл взаимодействия. Так как энергия атомизации Mo (157,5 ккал/атом) и Os (160 ккал/атом) близки, то из корреляции энергий атомизации с энергией металл-металл взаимодействия [6] следует принять выполнение условия $D_{Mo-Mo} = D_{Os-Os}$. В этом случае соотношение констант скорости разложения $Os_3(CO)_{12}$ на молибдене и на осмии должно зависеть от числа активных центров.

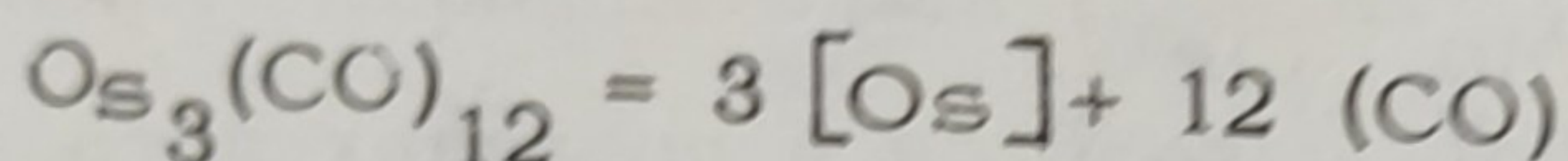
Таблица 3. Кинетический параметр и константы скорости разложения $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ на металлах VI группы

T, °C	n			K, c ⁻¹			K _{Me} /K _{Os}		
	Cr	Mo	W	Cr	Mo	W	Cr	Mo	W
380	1,15	1,35	1,00	0,0031	0,0051	0,0174	0,24	0,62	0,98
420	1,30	1,05	1,20	0,0166	0,0103	0,0388	0,69	0,68	1,64
460	1,70	1,35	1,85	0,0371	0,0251	0,0850	0,92	1,06	3,17
500	1,95	1,85	1,60	0,0954	0,0363	0,2580	1,90	1,68	4,58

Увеличение кинетического параметра разложения $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ на осмии и молибдене при 500°C ($1,35 \pm 0,2$) и ($1,85 \pm 0,2$) указывает на повышенное число активных центров в том же ряду. В результате этого отношения констант скорости разложения $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ ($K_{\text{Mo}}/K_{\text{Os}}$) выше единицы. Кинетические параметры при 380 и 420° находятся в пределах погрешности со значением $n = 1,35$ для разложения $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ на осмии. Однако отношения $K_{\text{Mo}}/K_{\text{Os}} < 1$ указывают на меньшее число активных центров при этих температурах на молибденовой поверхности. Таким образом, имеет место различный характер изменения числа активных центров на молибдене и осмии с повышением температуры. Их преобладающий рост в случае молибдена обуславливает своеобразную инверсию в константах скорости разложения $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ на выбранных поверхностях, что должно привести к повышенному значению энергии активации термораспада додекакарбонилтриосмия на молибдене. Как следствие этого, энергия активации процесса термораспада $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ на молибдене ($19,6 \pm 0,6$ ккал/моль) и осмии ($11,3 \pm 0,5$ ккал/моль) имеет различные значения.

Разложение $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ в присутствии вольфрама также протекает в кинетической области [7]. Значение кинетического параметра (см. табл. 3) увеличивается с ростом температуры. Его промежуточное положение между двойкой и единицей указывает на возрастание долевого участия распада $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ на вольфраме. Этот процесс с ростом температуры протекает все более интенсивно. Вследствие этого константа скорости разложения $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ на вольфраме выше, чем на осмии (см. табл. 3).

Следовательно, каталитическое действие вольфрама на разложение $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ значительнее и оно имеет превалирующий рост с повышением температуры. Именно поэтому отношения констант скорости распада на вольфраме и осмии растут (см. табл. 3). Если, основываясь на средних величинах кинетического параметра термораспада $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ на осмиевой ($n = 1,35$) и вольфрамовой поверхностях ($n = 1,40$), принять близость числа активных центров, то в этом случае свободные связевые вакансии атома вольфрама будут проявлять большее стремление образовывать прочные связи с атомом осмия, чем осмия с атомом осмия додекакарбонилтриосмия. Другими словами, взаимодействие атомов вольфрама, расположенных на поверхности, с атомом осмия в карбониле $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ будет прочнее, чем расположенного на поверхности осмия с осмием в додекакарбонилтриосмии. Это приводит к более значительному снижению энергии активации элементарного акта распада



при использовании поверхности вольфрама. В качестве примера, подтверждающего наше предположение о неравенстве $D_{\text{Os-W}} > D_{\text{Os-Os}}$ можно привести энергии диссоциации металл-металл взаимодействия Mn-Mn (22,2), Re-Re (51,2) и Mn-Re (61,4 ккал) [8]. В силу этих причин и различного каталитического влияния осмия и вольфрама на распад $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ с ростом температуры энергии активации указанного процесса, рассчитанные из зависимости $\lg K = f(1/T)$, не отвечают сопоставимым условиям и принципиально не отражают физический смысл этой характеристики.

В заключение отметим, что кинетические характеристики термического разложения $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ на рении (табл. 4) также объясняются уже отмеченными особенностями.

Таблица 4. Кинетический параметр и константы скорости разложения $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ на металлах VII группы

T, °C	n		K, c ⁻¹		K _{Me} /K _{Os}	
	Mn	Re	Mn	Re	Mn	Re
380	1,30	1,20	0,0060	0,0064	0,48	0,50
420	1,60	1,30	0,0133	0,0138	0,55	0,57
460	1,75	1,50	0,0202	0,0463	0,60	1,14
500	1,85	1,65	0,0404	0,0725	0,81	1,45

Л и т е р а т у р а

1. Баев А.К., Гайдим И.Л. Термическое разложение додекакарбонила осмия. — ЖФХ, 1974, 48, с. 1937.
2. Казеев С.А. Кинетика в приложении к металлловедению. М., 1956.
3. Казеев С.А. Кинетические основы металлургических процессов. Л., 1946.
4. Белозерский Н.А. Карбонилы металлов. М., 1958.
5. ✓ Баев А.К., Гайдим И.Л. Кинетика термораспада додекакарбонилтриосмия на марганце и рении. — В сб.: Химия и химическая технология. Минск, вып. 9, 1975, с. 60.
6. ✓ Баев А.К. Тензиметрическое исследование карбониллов кобальта. — "Изв. АН БССР. Серия хим. наук", 1968, № 4, с. 76.
7. ✓ Баев А.К., Гайдим И.Л. Кинетика термического разложения додекакарбонилтриосмия на поверхности вольфрама. — "Изв. вузов СССР. Серия „Химия и химическая технология “, 1975, № 5, с. 844.
8. Демьянчук В.В. Термодинамическое исследование карбониллов металлов. — Автореф. канд. дис. Минск, 1971.