

А.А.Баркатын, А.К.Баев,
И.Л.Гайдим, С.А.Р. Кнокс (Англия)

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ДОДЕКАКАРБОНИЛТРИРУТЕНИЯ

Имеющиеся в литературе сведения о додекакарбонилтрируте-
нии довольно малочисленны и ограничиваются ориентировоч-
ной температурой плавления, равной 150°C (с разложением)
[1], структурой [2] и методом его получения [3]. При 150°C
 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ разлагается с образованием карбинилкарбида
 $\text{Ru}_6(\text{CO})_{12}\text{C}$ и исходного $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ [4]. При 250°C кар-
бонилкарбид претерпевает дальнейшее превращение с образова-
нием более сложной формы, которая при последующем повыше-
нии температуры превращается в кластер с большим числом
атомов металла. Однако более конкретные сведения по кинети-
ке термического разложения $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ в литературе от-
сутствуют.

В этой связи исследования термораспада додекакарбонил-
трирутения важны не только в плане получения кинетических
характеристик, но и для проверки высказанных ранее предпо-
ложений о закономерности изменения кинетических и термоди-
намических характеристик карбониллов металлов [5]. Основы-

ваясь на этих закономерностях и на корреляционной зависимости энергии активации термораспада додекакарбонилтрижелеза [6] и -триосмия [7] от энергии атомизации металла, авторы [5] оценили энергию активации термического разложения еще не изученного $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, равную 9,2 ккал/моль.

В настоящей работе представлены экспериментальные данные термического разложения $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ методом газового вытеснения [8]. Исходный карбонил сублимирован в вакууме с целью очистки его от возможных сорбированных примесей. Методом дифференциально-термического анализа в токе аргона (6 л/ч, скорость нагрева — 10 град/мин) установлена температура плавления $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 158°C . Наличие двух эн-

доэффектов на термограмме выше температуры плавления (рис. 1), по-видимому, связано с образованием промежуточных кластерных форм карбонила рутения, что согласуется с данными [4] и с результатами работы по термораспаду $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$, для которого известно четыре устойчивых кластерных соединения.

Для установления температуры начала разложения $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ мы использовали статический метод с мембранным нуль-манометром 9. Установлено, что додекакарбонилтрирутений начинает разлагаться при 130°C .

Измерить давление пара $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ не представляется возможным ввиду его низкой летучести и термической устойчивости.

С учетом результатов ДТА и образования промежуточных кластерных форм $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ниже 270°C изучение термораспада карбонила проведено в интервале температур $280 -$

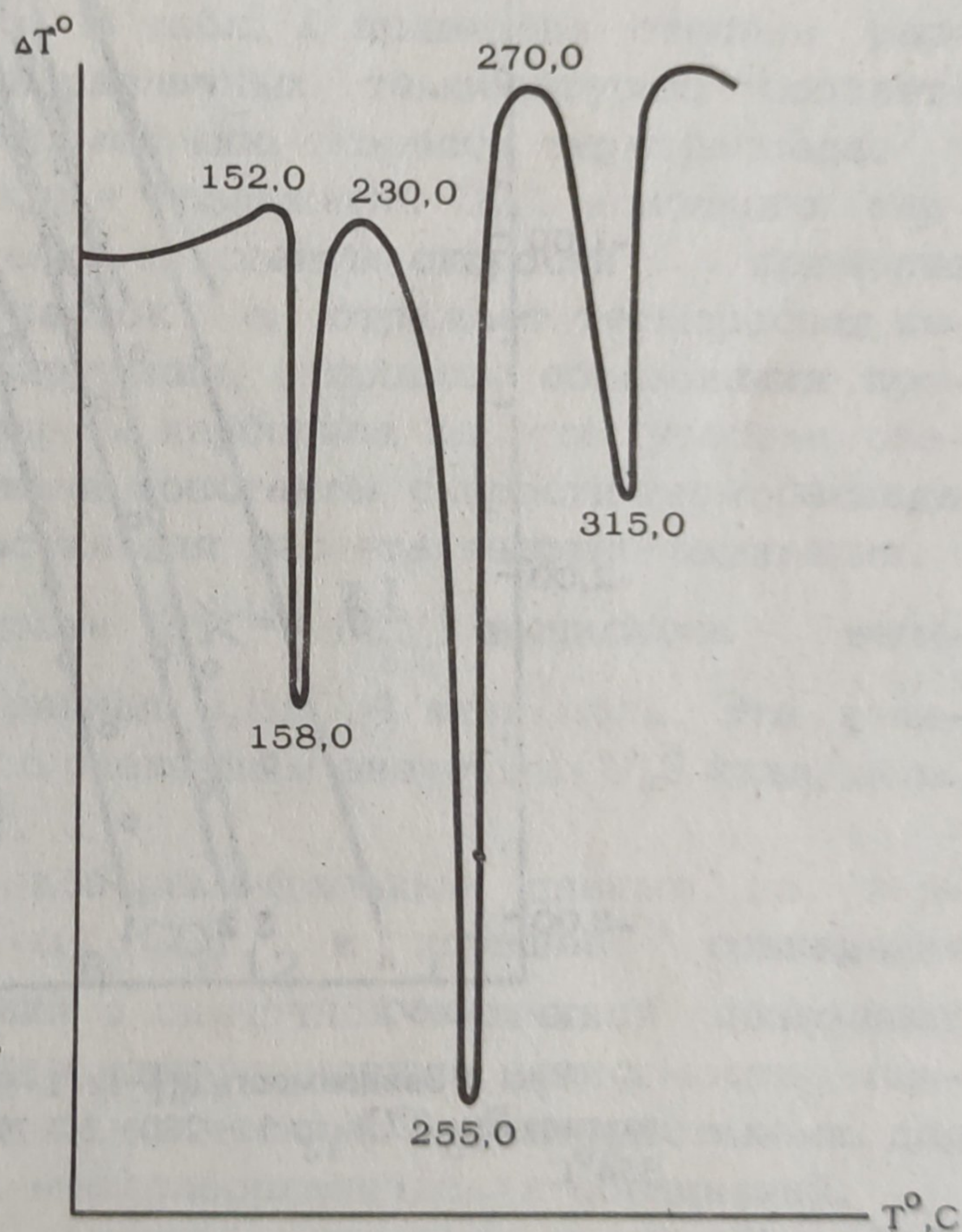


Рис. 1. Термограмма додекакарбонилтрирутения.

354°С. Массу исходного карбонила и объем реакционного сосуда выбирали из расчета на одну атмосферу образующейся окиси углерода. Экспериментальные данные представлены в виде зависимости степень разложения—время. Кривые разложения имеют S-образный вид, характерный для сложных гетерогенных реакций.

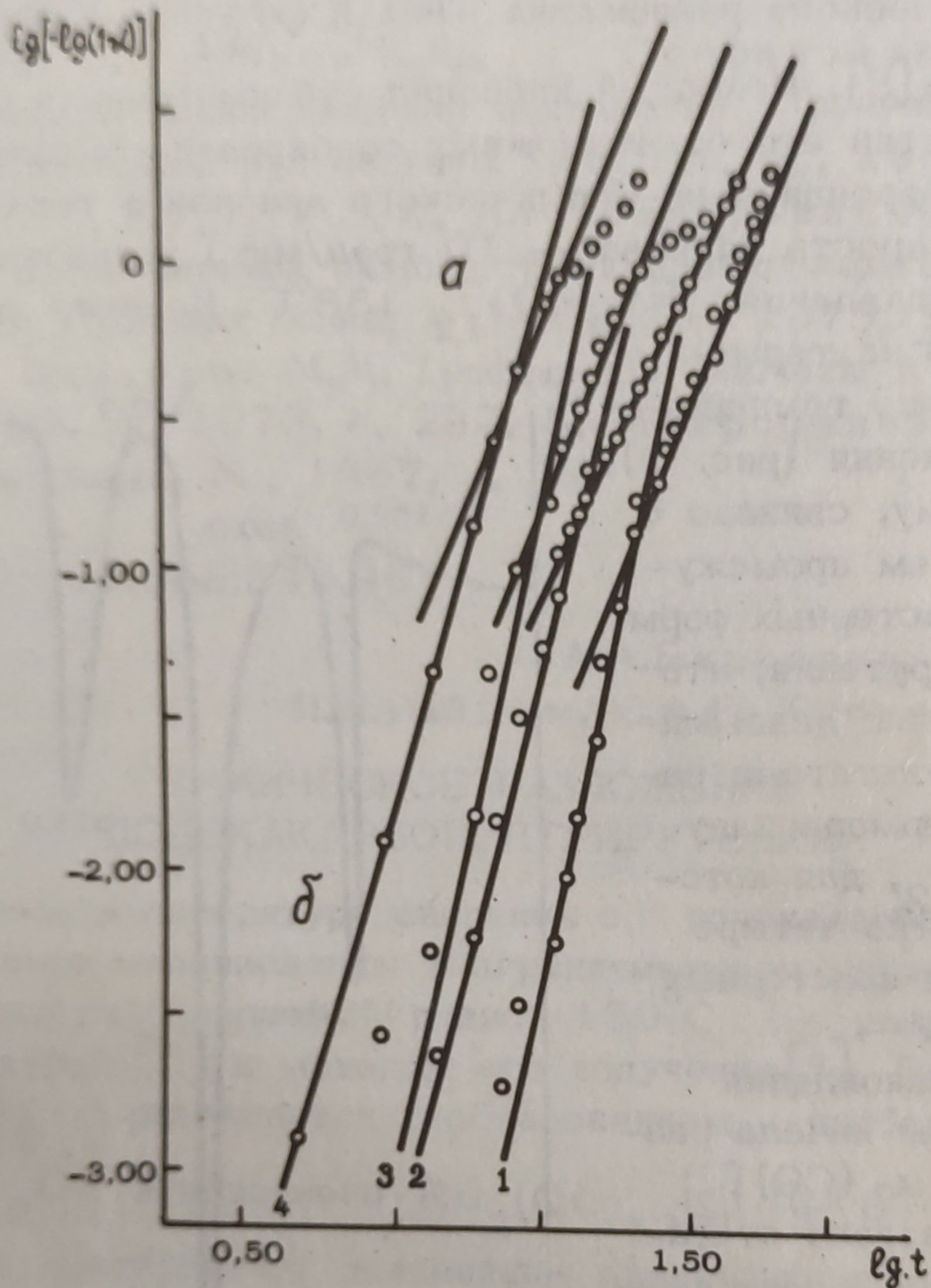


Рис. 2. Зависимость $\lg[-\lg(1-\alpha)] = f(\lg t)$ термораспада $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$: 1 — 280; 2 — 298; 3 — 336; 4 — 354°С.

Т а б л. 1. Кинетические характеристики процесса термораспада додекакарбонилтрирутения

| $T, ^\circ\text{C}$ | $\alpha, \%$ | n_1 | K_1, c^{-1} | n_2 | K_2, c^{-1} |
|---------------------|--------------|-------|----------------------|-------|----------------------|
| 280 | 30 | 4,35 | 0,1425 | 2,30 | 0,0615 |
| 298 | 31 | 3,66 | 0,1858 | 2,05 | 0,0791 |
| 308 | 32 | 3,80 | 0,2232 | 2,50 | 0,1361 |
| 322 | 32 | 4,00 | 0,2631 | 2,10 | 0,1090 |
| 336 | 34 | 4,35 | 0,3469 | 2,35 | 0,1539 |
| 354 | 42 | 3,41 | 0,3936 | 2,50 | 0,2721 |

Математическая обработка экспериментальных данных проведена по уравнениям из [10, 11]:

$$\alpha = 1 - \exp(-Kt^n),$$
$$K = nK^{1/n}.$$

Кинетический параметр и константы скорости термораспада $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ рассчитаны с использованием зависимости $\lg[-\lg(1 - \alpha)] = f(\lg t)$, представленной на рис. 2. На графике имеются два участка, отражающие различные процессы термораспада $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. На участке а осуществляется термораспад карбонила с образованием промежуточной кластерной формы карбонила рутения и металлического рутения. По мере образования промежуточной формы осуществляется ее термораспад на участке б. В табл. 1 приведена степень разложения $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ при различных температурах, соответствующая значительному изменению скорости термораспада.

Как видно из таблицы, при разложении 30% исходного карбонила происходит изменение константы скорости примерно в два раза. Поскольку участок а отражает термораспад исходного додекакарбонилтрирутения, а процесс образования промежуточной кластерной формы карбонила на этом участке развит слабо, мы использовали константы скорости термораспада $\text{Ru}(\text{CO})_{12}$ на этом участке для расчета энергии активации.

На основании зависимости $\lg K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ вычислена величина энергии активации, равная $9,8 \pm 0,4$ ккал/моль. Эта величина хорошо согласуется с оценочным значением $9,2$ ккал/моль, установленным ранее [5].

Полученные в работе экспериментальные данные по термическому разложению $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ и хорошее совпадение величины энергии активации с оценочной величиной позволяют использовать существующие корреляционные зависимости между термодинамическими и кинетическими характеристиками для оценки еще не изученных металлоорганических соединений.

Л и т е р а т у р а

1. Banditelli P., Cuccuru A., Sodi F. Decomposition studies of triruthenium dodecarbonyl and triosmium dodecacarbonyl - Thermochim. acta, 1976, 16, N 1,

p. 89. 2. Corey E.R., Dahl L.F. Trinuclear osmium and ruthenium carbonyls and their identities with previously reported $\text{Os}_2(\text{CO})_9$ and $\text{Ru}_2(\text{CO})_9$. J. Am. Chem. Soc., 1961, 83, p. 2203. 3. Manchot W., Manchot W.J. Darstellung von Rutheniumcarbonylen und -nitrosylen - z. Anorg. Allgem. Chem., 1936, 226, s. 385. 4. Eady C.R., Johnson B.F.G., Lewis J. The chemistry of polynuclear compounds. Part 26. Products of the pyrolysis of dodecacarbonyl - triangulo - triruthenium and -triosmium. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1975, 23, p. 2606. 5. Баев А.К., Гайдым И.Л. Термическое разложение додекакарбонила осмия. - ЖФХ, 1974, 48, № 8, с. 1937. 6. Баев А.К., Гайдым И.Л., Демьянчук В.В. Исследование термического разложения тетракарбонила железа. - В сб. : Общая и прикладная химия. Вып. 4. Минск, 1972, с. 25. 7. Баев А.К., Гайдым И.Л. О кинетике термического разложения карбонидов металлов. - ЖФХ, 1977, 51, № 3, с. 599. 8. Новиков Г.И., Суворов А.В., Баев А.К. Метод определения упругости насыщенного пара труднолетучих веществ. - Зав. лаб., 1959, 25, № 9, с. 1097. 9. Новиков Г.И., Суворов А.В. Мембранный нуль-манометр для измерения давления паров в широком интервале температур. - Зав. лаб., 1959, № 6, с. 750. 10. Козеев С.А. Кинетические основы металлургических процессов. Л., 1946. 11. Сакович Г.В. Замечания о некоторых уравнениях кинетики реакций с участием твердых веществ, применяемых в настоящее время. - Учен. записки Томск. ун-та. Серия хим., 1955, № 26, с. 103.