

ТЕПЛОТЫ И ЭНТРОПИИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ И ОБРАЗОВАНИЯ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В литературе имеются часто противоречивые сведения по термодинамическим свойствам тетракарбонила никеля и пентакарбонила железа. Не учтены многие систематические ошибки также при изучении гексакарбониллов металлов. В этой связи представляется необходимым критическое рассмотрение уже существующих величин и постановка более точных исследований. В течение последних лет проводятся систематические исследования карбонильных соединений [1 - 4].

Накопленный экспериментальный материал позволил рассчитать ряд термодинамических характеристик и прийти к выводу, что большинство известных в настоящее время карбониллов металлов имеют в парах димерные формы молекул. В данной работе исследования по изучению насыщенного и ненасыщенного пара проведены в широком интервале температур и давлений с помощью статического метода с мембранным нуль-манометром. В экспериментальных исследованиях использовали пассивирующее влияние окиси углерода на термораспад карбониллов металлов, в результате чего были получены более точные, чем в ранее опубликованных работах, данные по давлению пара и термодинамическим характеристикам $Me_2(CO)_{2n}$ (табл. 1, 2).

Основываясь на экспериментальных данных по теплоемкостям твердых и газообразных соединений $Cr(CO)_6$ и $Mo(CO)_6$ [5], мы нашли средние значения ΔC_p сублимации, соответственно равные $-7,5 \pm 0,6$ ккал/моль·град. Для $W(CO)_6$ принята последняя величина. Полученные значения ΔH_{298}^0 и ΔS_{298}^0 приведены в табл. 2. Расчет стандартных значений энтальпии и энтропии декакарбониллов подгруппы марганца основан на оценочном значении ΔC_p сублимации и испарения [6]. За основу взяты значения теплоемкости пентакарбонила железа [7], молекула которого имеет сходство по форме с радикалом

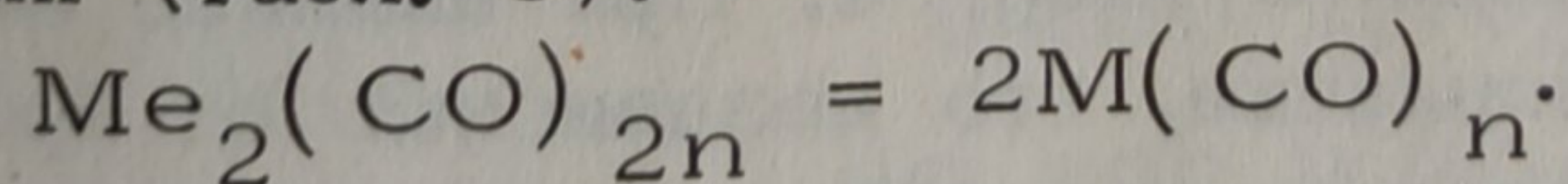
Таблица 1. Энтальпии и энтропии процессов фазовых превращений

Процесс	ΔH_{298}° , ккал/моль	ΔS_{298}° , э. е.
Ni(CO) ₄ (субл.)	10,43±0,05	35,20±15
Ni(CO) ₄ (пл.)	3,306	12,50
Ni(CO) ₄ (исп.)	7,12±0,05	22,68±0,15
Co ₂ (CO) ₈ (субл.)	24,80±0,30	67,4±0,9
Fe(CO) ₅ (субл.)	12,50±0,15	37,30±0,35
Fe(CO) ₅ (пл.)	3,25±0,10	12,50±0,10
Fe(CO) ₅ (исп.)	9,35±0,15	24,82±0,25

Примечание. Испарение Ni(CO)₄ в интервале 4-40°C. $T_{\text{кип}} = 43,30 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$. Испарение Fe(CO)₅ в интервале от -7 до 80°C; $T_{\text{кип}} = 104,70 \pm 0,10$. Сублимация Co₂(CO)₈ в интервале 15-42°C.

Me(CO)₅ ($\Delta c_p = -13$ кал/моль·град). Вращательно-колебательная составляющая связи металл-металл оценена в 5 кал/моль·град и удельная теплоемкость Δc_p испарения составляет - 21 кал/моль·град.

Расчет парциальных давлений пара мономерных и димерных форм карбониллов металлов основан на данных по суммарному давлению и средней молекулярной массе карбонила в парах. Установленные значения парциальных давлений использовали для расчета констант, энтальпии и энтропии процесса диссоциации (табл. 3):



Небольшой температурный интервал исследований ненасыщенного пара (ограниченный невысокой степенью полимеризации и термораспадом гексакарбониллов) даже в присутствии окиси углерода не позволяет надежно установить зависимость $\lg K = f(1/T)$ процесса диссоциации димера. Поэтому в наших расчетах по уточнению термодинамических характеристик были использованы данные по энтропии процесса диссоциации

Таблица 2. Энтальпии и энтропии фазовых превращений

Процесс	T, °C	ΔH_T^0 , ккал/моль
Cr(CO) ₆ (субл.)	50-140	16,36 ± 0,25
Mo(CO) ₆ (субл.)	70-137	16,42 ± 0,10
W(CO) ₆ (субл.)	60-160	17,78 ± 0,15
Mn ₂ (CO) ₁₀ (субл.)	100-155	15,7 ± 0,2
Mn ₂ (CO) ₁₀ (исп.)	155-190	14,5 ± 0,3
Mn ₂ (CO) ₁₀ (пл.)	155	1,2 ± 0,7
Re ₂ (CO) ₁₀ (субл.)	100-181	18,5 ± 0,1
Re ₂ (CO) ₁₀ (исп.)	181-200	16,4 ± 0,4
Re ₂ (CO) ₁₀ (плав.)	181	2,1 ± 0,6
MnRe(CO) ₁₀ (субл.)	90-167	16,9 ± 0,5
MnRe(CO) ₁₀ (исп.)	167-190	13,7 ± 0,4
MnRe(CO) ₁₀ (пл.)	167	3,2 ± 0,9

гексакарбониллов, установленные вблизи температуры кипения, и корреляции для родственных соединений Ni(CO)₄, Fe(CO)₅, (C₅H₅)Mn(CO)₃ (рис. 1). Полученные значения ΔH_T^0 и ΔS_T^0 приведены в табл. 3. В расчетах стандартных значений энтальпии и энтропии сублимации димерной формы удваивалась удельная теплоемкость Δc_p мономерной формы и вычиталась Δc_p колебательной и вращательной составляющих (5 кал/моль·град). Результаты расчетов ΔH_{298}^0 и ΔS_{298}^0 сублимации мономерной и димерной форм представлены в табл. 4. При анализе литературных данных обращает внимание, что независимо от времени установления теплоты образования числовые значения подразделяются по методам, использованным при их определении.

Заниженными являются величины $\Delta H_{обр}^0$, полученные из равновесия. Как было показано в [8], в присутствии мелкодисперсного порошка "равновесие" наступает при более низких давлениях и часто на несколько порядков ниже давления, отве-

карбонилы металлов элементов шестой и седьмой групп

ΔS_T^0 , э. е.	ΔH_{298}^0 , ккал/моль	ΔS_{298}^0 , э. е.
38,35 ± 0,80	16,90 ± 0,40	40,9 ± 0,7
38,35 ± 0,30	16,97 ± 0,20	41,1 ± 0,4
39,70 ± 0,30	18,33 ± 0,30	42,5 ± 0,3
31,2 ± 0,5	16,8 ± 0,6	34,1 ± 0,5
28,7 ± 0,6	15,2 ± 0,3	30,2 ± 1,1
2,5 ± 1,6	-	-
35,0 ± 0,5	20,2 ± 0,2	39,1 ± 0,5
30,2 ± 0,6	17,0 ± 0,6	31,5 ± 0,6
4,8 ± 1,1	-	-
33,1 ± 0,7	18,9 ± 0,5	38,9 ± 0,7
25,6 ± 0,8	14,2 ± 0,4	34,3 ± 0,8
7,5 ± 1,5		

Таблица 3. Энтальпии, энтропии и коэффициенты уравнения

$$\lg K = -\frac{A}{T} + B \text{ в процессе диссоциации димера}$$

Соединение	$\Delta T, ^\circ C$	$\Delta H^0 T,$ ккал/моль	$\Delta S_T^0,$ э. е.	A	B
Ni(CO) ₄	0-60	5,70±0,3	24,2±1,0	1245,9	5,2896
Fe(CO) ₅	0-100	7,70±0,5	29,9±1,0	1687,8	6,5404
(C ₅ H ₅)Mn(CO) ₃	80-220	9,90±1,4	26,5±1,0	2164	5,836
Cr(CO) ₆	100-150	6,2±0,4	19,5±1,0	1355,2	4,2623
Mo(CO) ₆	110-160	7,1±0,4	21,6±1,0	1551,9	4,7213
W(CO) ₆	120-175	8,1±0,5	24,4±2,0	1770,5	5,3333

Таблица 4. Стандартные энтальпии и энтропии мономера и

Соединение		ΔH_{298}° , ккал/моль
		Мономер
Ni(CO) ₄	(обр.)	124,3 ± 0,7
Fe(CO) ₅	(обр.)	121,0 ± 0,7
Cr(CO) ₆	(субл.)	15,75 ± 0,35
Cr(CO) ₆	(обр.)	167,9 ± 0,7
Mo(CO) ₆	(субл.)	16,45 ± 0,2
Mo(CO) ₆	(обр.)	220,5 ± 0,9
W(CO) ₆	(субл.)	18,45 ± 0,30
W(CO) ₆	(обр.)	249,0 ± 0,9

Примечание. $\frac{\Delta H_{\text{д.дим}}^{\circ}}{\Delta S_{\text{д.дим}}^{\circ}} = T_{\text{кип.}}$

Таблица 5. Энтальпии и энтропии образования карбониллов

Соединение	Твердый	
	ΔH_{298}° , ккал/моль	ΔS_{298}° , э. е.
Ni(CO) ₄	39,1 ± 0,5	62,4 ± 1,0
Fe(CO) ₅	41,5 ± 0,5	68,2 ± 1,0
Cr(CO) ₆	89,27 ± 0,45	75,6 ± 0,4
Mo(CO) ₆	79,35 ± 0,52	81,5 ± 0,6
W(CO) ₆	66,79 ± 0,44	86,1 ± 0,6

димера

ΔS_{298}° , э. е.	ΔH_{298}° , ккал/моль	ΔS_{298}° , э. е.
		Димер
98,2 ± 0,8	254,2 ± 2,0	172,2 ± 2,5
105,5 ± 0,8	249,7 ± 2,0	180,1 ± 2,5
37,1 ± 1,5	61,5 ± 1,5	61,5 ± 3,0
116,5 ± 0,2	228,5 ± 2,5	213,6 ± 1,5
39,7 ± 0,4	26,4 ± 1,5	57,4 ± 2,5
121,1 ± 0,2	433,9 ± 2,5	220,6 ± 1,5
42,2 ± 0,7	27,8 ± 1,5	57,1 ± 2,5
128,6 ± 0,2	489,9 ± 2,5	232,8 ± 2,5

металлов из $[Me] + n(CO)$

Жидкий		Газообразный	
ΔH_{298}° , ккал/моль	ΔS_{298}° , э. е.	ΔH_{298}° , ккал/моль	ΔS_{298}° , э. е.
37,8 ± 0,5	75,6 ± 1,2	28,7 ± 0,5	98,2 ± 0,8
38,3 ± 0,9	80,7 ± 1,2	29,0 ± 0,6	105,5 ± 0,8
-	-	72,37 ± 0,5	11,653 ± 0,2
-	-	62,38 ± 0,6	121,08 ± 0,2
-	-	48,46 ± 0,65	128,6 ± 2,5

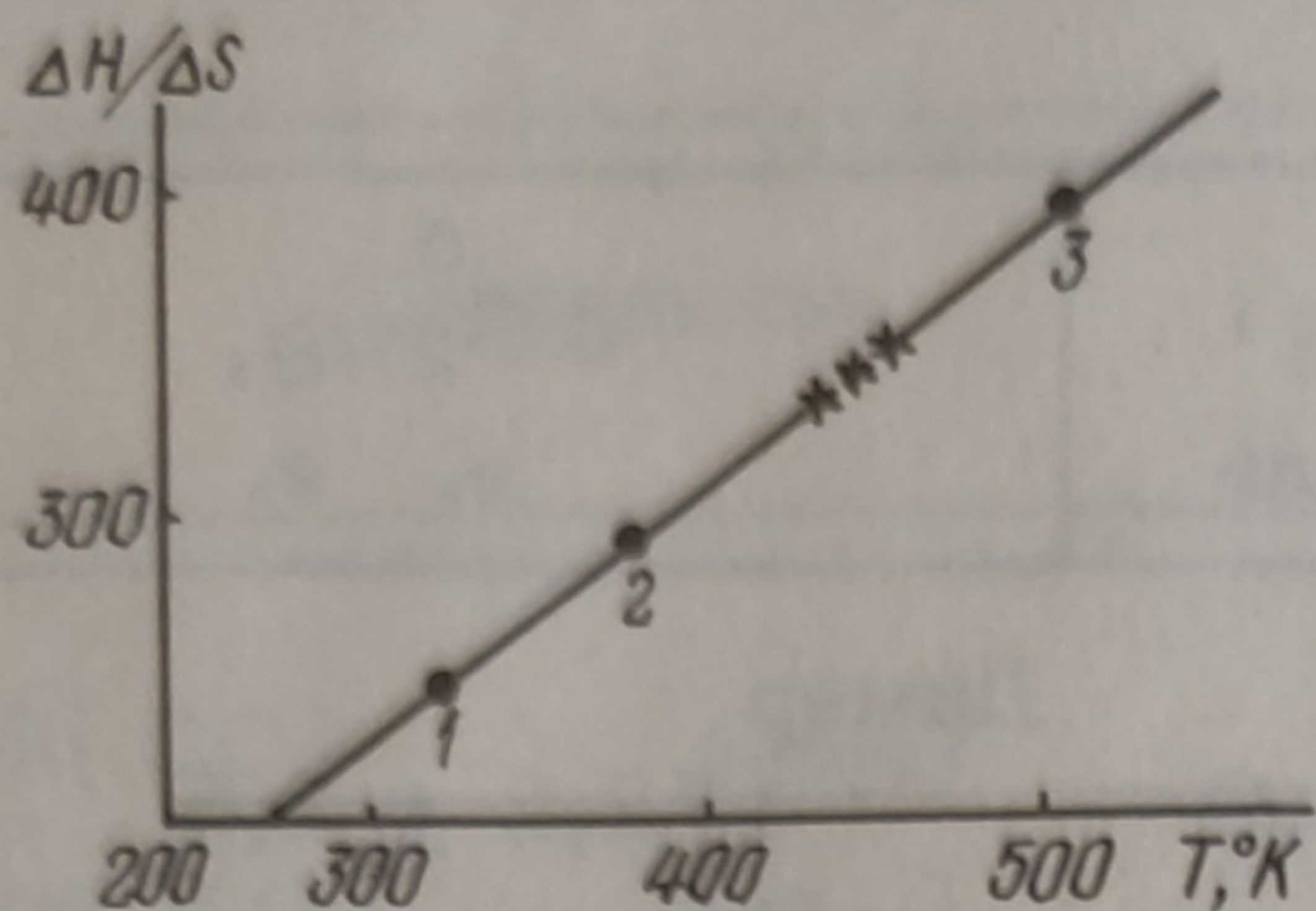


Рис. 1. Зависимость $\Delta H/\Delta S$ диссоциации димерной формы карбонила от температуры кипения:

1 - $\text{Ni}(\text{CO})_8$; 2 - $\text{Fe}_2(\text{CO})_{10}$; 3 - $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$.

чающего термодинамическому равновесию. В наших расчетах использованы экспериментально установленные теплоты образования гексакарбониллов, пересчитанные теплоты образования $\text{Ni}(\text{CO})_4$ и $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с применением уточненных величин по окислам металлов [9] (табл. 5). Значения энтропии для газообразных $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

Л и т е р а т у р а

1. Баев А.К. Термодинамическое исследование карбонила никеля и пентакарбонила железа. - В сб.: Общая и прикладная химия. М., 1970, вып. 2, с. 146.
2. Баев А.К., Белозерский Н.А., Кричевская О.Д. Термодинамическое исследование карбонила молибдена. - Там же, с. 161.
3. Баев А.К., Демьянчук В.В. Термодинамическое исследование карбониллов хрома и вольфрама. - Там же, с. 167.
4. Баев А.К., Демьянчук В.В. Термодинамическое исследование циклопентадиенилтрикарбонила марганца. - Там же, вып. 3, с. 65.
5. Герасимов Я.И., Шарифов К.А. Константы равновесий реакций образования гексакарбониллов. - Изв. АН СССР, 1956, № 10, с. 29.
6. Демьянчук В.В. Термодинамическое исследование карбониллов металлов. Автореф. канд.дис. - Минск, 1971.
7. Белозерский Н.А. Карбонилы металлов. - М., 1958, с. 267-300.
8. Баев А.К., Гайдым И.Л., Демьянчук В.В. Исследование термического разложения тетракарбонила железа. - В сб.: Общая и прикладная химия. М., 1972, вып. 4, с. 25.
9. Brennon D., Hayes G.H. The adsorption of carbon monoxide on evaporated metal films. - Philosophical Transactions of the Royal Soc. of London, 1965, 258, N 1089, p. 347-373.