

НОВОЕ
В ЖИЗНИ, НАУКЕ,
ТЕХНИКЕ

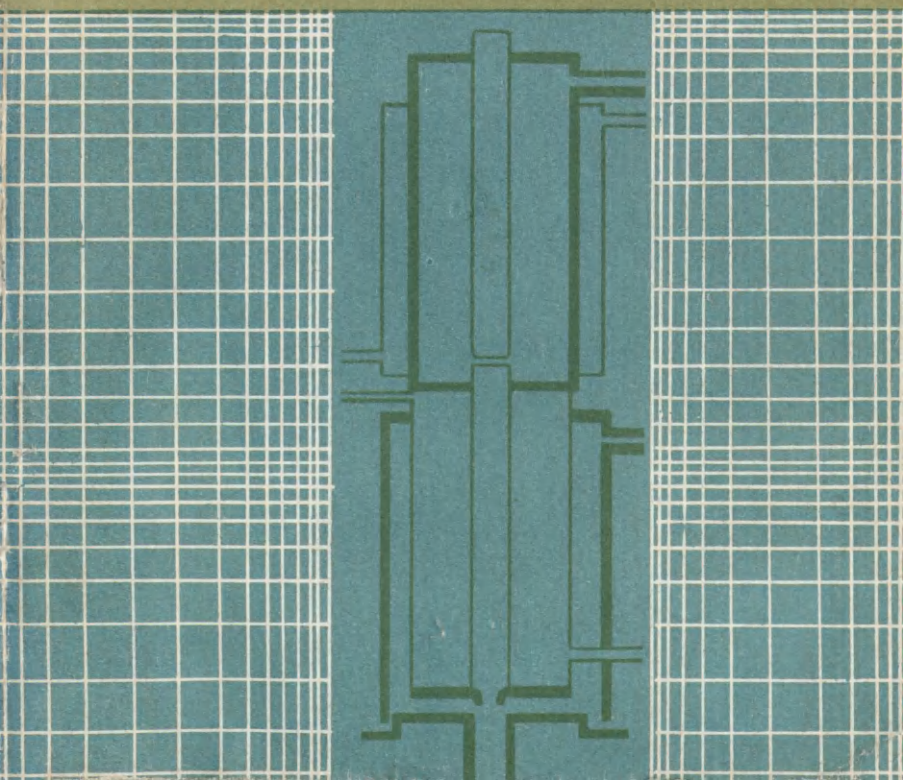
ЗНАНИЕ

1/1973

СЕРИЯ
ХИМИЯ

А.Я. Кипнис

КАРБОНИЛЬНАЯ
МЕТАЛЛУРГИЯ



А. Я. Кипнис,

кандидат химических наук

КАРБОНИЛЬНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

**ИЗДАТЕЛЬСТВО «ЗНАНИЕ»
Москва 1973**

Кипнис Александр Яковлевич
К 42 Карбонильная металлургия. М., «Знание»,
1973.
(Новое в жизни, науке, технике. Серия «Химия» 1).
64с.

Со словом «металлургия» мы привыкли связывать пышущие жаром печи, ослепительные потоки расплавленного металла и статьи в газетах о «людях огненной профессии». Такое представление не всегда верно. В этой книжке пойдет речь об извлечении металлов из руд и полупродуктов в виде удивительных соединений с окисью углерода — карбониллов металлов — и о получении металлов из этих соединений в виде так называемых карбонильных металлов.

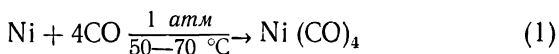
Процессы эти, лежащие на границе химии и металлургии, связаны с множеством проблем общехимического значения. Это проблемы химии твердого тела, учения о катализе и реакционной способности, металлорганической химии, химической кинетики, учения об аэрозолях... Разработка их на объектах карбонильной металлургии — благодарнейшее поприще для химиков почти любого профиля, и главная задача, которую ставил перед собой автор, — привлечь к этому поприщу внимание химиков-исследователей.

6ПЗ.1

3-10-2

ПРОИСХОЖДЕНИЕ

История карбонильной металлургии начинается с открытия карбонила никеля. В лаборатории Людвиг Монда, инженера и промышленника, одного из основателей химической индустрии Англии, почти случайно столкнулись с необычайной реакцией: свежавосстановленный никель, слегка нагретый, соединяется с окисью углерода:



Продукт оказался тоже странным: тяжелая, тонущая в воде жидкость, бесцветная, текучая и летучая, как этиловый эфир, но гораздо более огнеопасная и ядовитая, легко разлагающаяся на никель и окись углерода,— вот каким предстал карбонил никеля перед первыми исследователями.

Открытие было обнародовано в середине 1890 г. и произвело сенсацию. Во многих лабораториях стали повторять опыты английских химиков и искать другие соединения металлов с окисью углерода.

Через год, в июне 1891 г., знаменитый Марселен Бертло в Париже и Л. Монд в Лондоне сообщили об открытии второго карбонила — $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Это тоже жидкость, коричневатого-желтого цвета, уже не столь летучая (температура кипения 104°C). Получается этот карбонил гораздо труднее, чем $\text{Ni}(\text{CO})_4$, потому-то около года прошло в неудачных поисках.

Впрочем, слово «неудачных» здесь не очень уместно: ведь не зря говорят, что отрицательный результат — тоже результат.

«Я пришел к заключению,— рассказывал Монд впоследствии,— что можно было бы извлечь пользу из легкости, с какой никель превращается в летучий газ действием СО, тогда как практически все другие металлы, и особенно кобальт (который так трудно отделить от никеля другими методами), не поддаются действию СО» *.

Опытный предприниматель, Монд уже в 1890 г. запатентовал во всех ведущих странах, в том числе и в России, «способ добывания никеля и производства никелевых и никелированных изделий». Сущность способа состояла в извлечении никеля из никельсодержащих материалов путем превращения его в карбонил («карбоокись никкеля») и в последующем разложении карбонила на нагретой поверхности с получением никеля в форме компактного металла или покрытия.

Изобретение появилось на редкость своевременно: буквально накануне (1889 г.) в жизнь вступили первые никелевые стали, и с этого времени нужда человечества в никеле стала быстро расти (и растет по сей день). Не удивительно поэтому попытки Монда предложить «карбонил-процесс» металлургическим компаниям. Но предложение казалось еретическим. Ни один делец не рискнул его принять. Тогда шестидесятилетний человек, отдавший жизнь химической промышленности, решился на свои средства строить металлургический завод для производства никеля.

К строительству приступили в 1900 г. Начало нашего века стало и началом эпохи химизации металлургии.

Три строчки цифр, характеризующие развитие завода Монда в Южном Уэльсе, пожалуй, лучше, чем что-либо другое, дают впечатление об успехах дела, начатого, казалось бы, на пустом месте.

Год	Число реак- торов синтеза карбонила	Число реак- торов раз- ложения карбонила	Годовое про- изводство никеля, т
1902	8	11	420
1934	75	280	16 000
1970	2	18	36 000

* Карбонил кобальта удалось синтезировать после почти двадцатилетних усилий, с массой предосторожностей и буквально под сильным нажимом — при давлении окиси углерода 200 атм.

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ — не жидкость, а яркие оранжевые кристаллы, довольно легко возгоняющиеся.

Вторая глава истории карбонил-процесса так же, как и первая, была начата химиками. В двадцатых годах нашего века на аммиачном заводе в Оппау близ Людвигсхафена разработали так называемый карбонил-процесс высокого давления.

(Справедливости ради надо сказать, что первое предложение о высоком давлении еще в 1902 г. внес Джемс Дьюар, тот самый, «дьюарами» которого пользуются в лабораториях всего мира. В 1908 г. Монд, перенесший предложение Дьюара в свою лабораторию, запатентовал процесс получения карбонила железа под давлением. Но техника высоких давлений еще пребывала в младенчестве, и дальше лабораторных опытов дело не пошло.

Технология синтеза карбониллов под давлением превратила карбонил железа из лабораторной диковинки в промышленный продукт; это сделало возможным и производство карбонильного железа.)

Пожалуй, не меньшим достижением явился новый способ синтеза карбонила никеля (в 1932 г.) — не из сырого никеля, как в Англии, а из сплавов медь — никель — сера, так называемых файнштейнов, выплавляемых из медно-никелевых руд. Он дал эффективное решение трудной задачи разделения никеля и меди: никель «испаряется», а медь остается в виде Cu_2S . Карбонил-процесс выступил здесь как технология не рафинирующая, а экстрактивная. К этому важному обстоятельству мы еще вернемся.

И, наконец, еще одно необыкновенное новшество, которым мы обязаны немецким химикам двадцатых годов. Это — разложение паров карбониллов в свободном объеме (а не на нагретой поверхности); металл кристаллизуется непосредственно из газа в виде тонкого порошка и оседает вниз подобно снегу.

Необычному происхождению порошков карбонильных металлов отвечают и особые свойства. Правда, последнее было осознано не сразу. Вдобавок, с приходом к власти нацистов дальнейшее развитие карбонил-процесса свелось главным образом к усиленному производству никеля просто как металла войны: более трети всего своего никеля фашистская Германия получала карбонильным способом.

В послевоенные годы интерес к получению металлов карбонильным способом возрос отчасти благодаря обнародованию немецкого опыта, в еще большей же степени вслед-

ствие неутолимого никелевого голода мировой техники. Авторитетные эксперты считают, что металлургия никеля развивается более интенсивно, чем другие отрасли цветной металлургии, и особенно большие успехи ожидаются здесь как раз благодаря карбонил-процессу. Уже сейчас около трети своего никеля *International Nickel Company* (ИНКО) — крупнейший поставщик никеля в капиталистическом мире — получает карбонильным способом, причем именно за счет этого способа идет большая часть прироста производства.

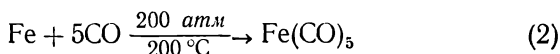
С другой стороны, начавшийся в пятидесятых годах расцвет металлургической химии привел к открытию множества новых карбониллов металлов и их производных (см. Приложение, табл. 1—2) и к разработке новых способов синтеза уже известных карбониллов. Поэтому для получения металлов (особенно в виде покрытий) стали применять или испытывать не только $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, но и другие карбонилы — те, которые легче получаются и достаточно летучи. Таковы: $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ (все это кристаллические возгоняющиеся вещества).

Таким образом ныне возникла самостоятельная своеобразная дисциплина, которую можно назвать *карбонильной металлургией*.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ. ТЕОРИЯ

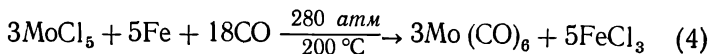
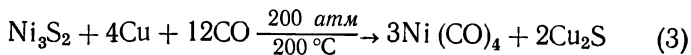
1. Синтез карбониллов металлов

Карбонилы металлов группы железа легко получаются *прямым карбонилированием*, т. е. действием окиси углерода на свободный металл, предпочтительно под давлением:

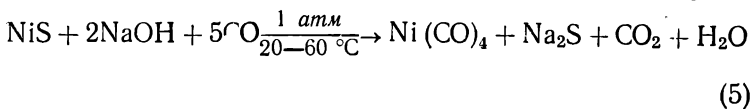


Однако в большинстве случаев столь прямолинейный подход не достигает цели, и необходимо *восстановительное*

карбонилирование — действие окиси углерода на металл «в момент выделения» при восстановлении его из соединений:



Это наиболее общий путь к карбонилам металлов. В более легких случаях возможен как «сухой» синтез (под давлением), так и «мокрый» — в органических растворителях, а для карбонила никеля — и в водной среде:



Но часто выбор условий — среды, восстановителя, температуры и давления — весьма деликатное дело. Например, в лучшем из известных вариантов получения $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ смесь совершенно безводного ацетата марганца с триэтилалюминием в диизопропиловом эфире карбонилируют под давлением около 150 атм при абсолютном исключении следов кислорода, постепенно повышая температуру; выход достигает лишь 50%.

Третий путь получения карбониллов заключается в «конденсации» одно- или двухъядерных карбониллов в многоядерные, с одновременным отщеплением части CO. Методы конденсации сейчас интенсивно разрабатываются для получения новых карбонильных молекул с основой — «кластером»* — из нескольких металлических атомов.

Важнейшим методом синтеза карбониллов металлов является восстановительное карбонилирование.

Как ни разнообразны конкретные детали, вообще говоря, суть дела сводится к правильному сочетанию восстановителя и координирующей среды при одновременном воздействии карбонилирующего агента.

Если область состояний атома (или группы связанных атомов — кластера) переходного металла, способных к обра-

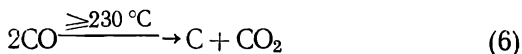
* *Cluster* (англ.) — пучок, рой, скопление, гроздь. В физике и химии кластер можно определить как группу взаимодействующих частиц, число которых, вообще говоря, может быть переменным.

зованию связей с СО, является широкой, то и возможностей для получения карбонила металла много; это видно на примере карбониллов группы железа, особенно $\text{Ni}(\text{CO})_4$, и отчасти карбониллов молибдена и вольфрама.

С другой стороны, если область состояний, доступных для формирования молекулы карбонила, резко ограничена, то нащупать условия синтеза гораздо труднее. Предполагают, что в подобных случаях присоединение групп СО происходит по мере прохождения металлом последовательных ступеней восстановления.

Таким образом, процессы восстановления и карбонилирования являются сопряженными, и общий ход реакции определяется соотношением между стадиями восстановления и карбонилирования. По-видимому, чаще узким местом является присоединение групп СО. Поэтому-то столь важен удачный выбор карбонилирующего агента (в этом качестве могут быть использованы сами карбонилы металлов — $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$) и, особенно, координирующей среды. С другой стороны, на примере синтеза карбонила кобальта недавно найдено, что процесс может быть радикально улучшен за счет каталитического ускорения стадии восстановления. Такой же прием оказался возможным для упрощения синтеза карбонила марганца. Все же закономерности подобных реакций изучены плохо. Поэтому выбор оптимальных условий синтеза карбониллов, равно как и поиск еще не открытых карбониллов, основывается на качественных соображениях и эмпирических данных.

Влияние температуры на выход карбониллов характерно для сложных и обратимых реакций: первоначально выход растет благодаря ускорению целевой реакции, а затем падает вследствие термического разложения карбонила; кроме того, часто вмешивается и диспропорционирование окиси углерода, препятствующее основной реакции из-за расходования СО и из-за отложения углерода на реагирующей поверхности (при «сухом» процессе):



Влияние давления также, вообще говоря, неоднозначно; в частности, в тех случаях, когда металл дает несколько карбониллов, повышение давления окиси углерода препятствует образованию многоядерных карбониллов, в молекулах которых число групп СО на один атом металла

ниже, чем в одноядерных. Однако в более простых случаях, когда образуется только один карбонил и растворитель отсутствует, рост давления окиси углерода монотонно увеличивает выход карбониллов: повышение устойчивости карбониллов под давлением позволяет поднять температуру реакции, а значит ускорить процесс.

Это особенно важно для процессов, связанных с твердофазными превращениями, поскольку энергии активации в таких случаях велики. Именно поэтому высокое давление сделало возможным карбонилирование файнштейнов, которое включает в себя реакцию (3).

Более простыми являются реакции прямого карбонилирования металлов группы железа. Карбонилы никеля, железа и кобальта открыты раньше других карбониллов, лучше изучены, широко применяются на практике; казалось бы, процессы их синтеза должны быть исследованы досконально. Тем не менее и здесь остается открытым множество вопросов; достаточно систематические данные получены лишь для синтеза карбонила никеля.

Реакции прямого карбонилирования металлов группы железа обратимы, причем положение равновесия зависит от состояния твердой фазы. Константы равновесия реакций (1) и (2) могут быть выражены простыми термодинамическими соотношениями вида*:

$$RT \ln K = -\Delta H_{298}^{\circ} + T\Delta S_{298}^{\circ},$$

где $\Delta H_{298}^{\circ} = -34,0$ и $-43,5$ ккал/моль, а $\Delta S_{298}^{\circ} = -100,2$ и $-138,6$ ккал/моль $^{\circ}\text{K}$ для карбонилирования соответственно никеля и железа, взятых в основном состоянии, т. е. в виде компактных кристаллов. Метастабильные же формы металлов (диспергированные, сильно дефектные и т. п.) обладают значительными избытками энергии, что увеличивает абсолютные значения энтальпии реакции ΔH_{298}° на $1,5-2$ ккал/моль и даже больше. Соответствующее возрастание констант равновесия может достигать $10-20$ раз.

Обратимость реакции обуславливает существование максимума скорости карбонилирования в функции от температуры: с повышением температуры скорость разложения

* Зависимость энтальпии и энтропии этих реакций от температуры влияет на равновесие очень незначительно.

карбонила растет быстрее, чем скорость синтеза. Интересно также возрастание наблюдаемого порядка реакции по окиси углерода до бесконечности с приближением состава газовой фазы к равновесному: вблизи равновесия изменение давления может менять направление реакции или повышать ее скорость от нуля до конечной величины.

С другой стороны, вдали от равновесия для синтеза карбонила никеля обнаружено существование автокатализа. При 1—1,2% Ni(CO)_4 в газе (эффект при этом выражен наиболее резко) скорость реакции увеличивается больше чем на порядок. Видимо, в этих условиях карбонил никеля является более сильным карбонилирующим агентом — переносчиком CO, чем чистая окись углерода. (Автокаталитические эффекты установлены также при восстановительном карбонилировании солей кобальта. Вероятно, они должны наблюдаться и при синтезе Fe(CO)_5 , который сам используется как карбонилирующий агент в ряде реакций.)

Однако при прямом карбонилировании наиболее важен не столько «передатчик», сколько «приемник» окиси углерода, т. е. сама реагирующая поверхность. Это не удивительно: если от состояния поверхности металла зависит даже равновесие карбонилообразования, тем более должна быть чувствительна к нему скорость реакции.

Поверхность «помнит» о механических и термических воздействиях на металл. Так, в случае никеля повышением концентрации дислокаций (за счет механической деформации) скорость реакции можно увеличить в два-три раза, термическими воздействиями (особенно закалкой), влияющими на концентрацию точечных дефектов, — в 8—10 раз. Но самый замечательный из эффектов «памяти» — устойчивое десятикратное повышение реакционной способности никеля после отложения на нем нескольких атомных слоев никеля термическим разложением Ni(CO)_4 . Есть основания считать, что происходит перестройка поверхности под влиянием карбонила с образованием самовоспроизводящейся реакционноспособной матрицы. Интересное следствие перестройки поверхности при реакции — «память» реагирующего металла по отношению к временному изменению условий, например, повышению (или понижению) температуры или концентрации компонентов газовой фазы: после снятия возмущения скорость карбонилирования оказывается уже иной.

Для реакций прямого карбонилирования металлов группы железа установлен также ряд каталитических эффектов. В частности, синтез карбонила никеля ускоряется малыми добавками некоторых металлов (меди, ртути, железа) и особенно электроотрицательных элементов (N, P, As, S, Se, Te, Cl, Br, I и, вероятно, H). Введением серы скорость реакции синтеза (при 1 атм и 70 °C) может быть повышена в 400 раз, а селена — даже в 700 раз. Скорость реакции проходит через максимум в функции от количества введенного элемента и от его электроотрицательности.

Полагали, что катализ синтеза карбонила никеля серой связан с промежуточным образованием карбонилсульфидов никеля. Однако такие карбонилсульфиды до сих пор не обнаружены, а совокупность имеющихся данных позволяет утверждать, что названные каталитические эффекты обусловлены непосредственно изменением состояния твердой фазы.

Интересно, однако, что в катализе синтеза карбониллов железа и кобальта серой и иодом играет роль также промежуточное образование карбонилсульфидов и карбонил-йодидов (эти соединения были выделены), хотя важны и эффекты прямого изменения состояния твердой фазы.

Можно предположить, что аналогично обстоит дело с катализом реакций карбонилирования никеля и железа металлами (здесь увеличение скорости реакций сравнительно невелико — всего в несколько раз): если в случае никеля эффект обусловлен непосредственно изменением состояния твердой фазы, то в случае железа (о кобальте же просто нет данных) не исключено промежуточное образование карбонилатов (солей карбонилгидридов), например, типа $\text{Cu}^{(I)}_2 [\text{Fe}(\text{CO})_4]$.

На скорость синтеза карбониллов никеля и железа (а может быть, и других металлов) оказывают существенное влияние и нетепловые воздействия. Так, двадцатипятикратного увеличения скорости реакции можно достичь, облучая поверхность реагирующего металла электронами или α -частицами. Проведение же реакции в условиях «механохимического» воздействия — обработки реагирующей поверхности абразивными частицами — позволяет ускорить карбонилирование даже в 100 раз.

Много слабее выражено, но по крайней мере столь же интересно открытое совсем недавно влияние внешнего

магнитного поля на скорость карбонилирования никеля и железа. Зависимость имеет необычный периодический характер. Сходным оказалось и действие электрического поля. Эти эффекты служат редким пока еще примером изменения скорости неионных гетерогенных реакций под действием внешних полей.

Для карбонильной металлургии железа, кобальта и особенно никеля весьма важно знание закономерностей синтеза карбониллов не из чистых металлов, а из их сплавов: реальные металлургические материалы, подвергаемые карбонилированию, вообще говоря, представляют собой сложные сплавы на основе систем $\text{Ni} - \text{Fe} - \text{Co}$, $\text{Ni} - \text{Fe} - \text{Co} - \text{S}$, $\text{Cu} - \text{Ni} - \text{S}$, $\text{Fe} - \text{Ni} - \text{Cu} - \text{S}$ и т. п. (В никелевых рудах отношение $\text{Ni} : \text{Fe}$ — от $1 : 10$ до $1 : 30$, $\text{Ni} : \text{Co} \approx 20 : 1 \div 10 : 1$, $\text{Ni} : \text{Cu} \approx 3 : 1 \div 1 : 2$. В полупродуктах эти отношения могут быть почти любыми.) Очевидно, что и здесь все перечисленные факторы остаются в силе, но в игру вступают и многие другие.

Так, примеси, которые могут присутствовать в никеле и железе ($\text{C} \geq 0,1\%$, Si , Cr , Mn), резко снижают их реакционную способность.

Далее, в последние годы с несомненностью установлено *взаимное влияние компонентов сплава на их карбонилирование*. Оно выражается, в частности, в отсутствии избирательного извлечения карбониллов железа и никеля из сплава железо — никель.

Отсутствие избирательности означает, что скорость карбонилирования железа в сплаве с никелем гораздо выше, чем скорость карбонилирования чистого железа. Еще большее повышение скорости карбонилирования наблюдается для кобальта при сплавлении его с никелем и железом. Вместе с тем для богатых никелем сплавов с железом скорость реакции синтеза $\text{Ni}(\text{CO})_4$ может быть выше, чем для чистого никеля. Можно предполагать, что одна из причин взаимного ускорения карбонилирования никеля и железа связана с механизмом периодического «микроизбирательного» карбонилирования, т. е. поочередного извлечения в газ никеля (начиная с активных точек, реакционная способность которых в присутствии примеси железа выше, чем у чистого никеля) с образованием в поверхностном слое (толщиной в несколько атомов) «активной губки» железа, карбонилирования этого железа с обнажением следующего слоя сплава и т. д. Другая вероятная

причина — автокаталитическое и каталитическое действие карбониллов, находящихся в газовой фазе у реагирующей поверхности. Систематических исследований подобных эффектов еще нет.

Влияние состава на реакционную способность сплавов осложняется особенностями их структуры. Так, литые сплавы системы железо — никель показывают плавный подъем реакционной способности при карбонилировании с повышением содержания никеля. Однако чувствительность сплавов разного состава к внешним воздействиям неодинакова, и, например, закаленные железо-никелевые сплавы имеют высокий максимум реакционной способности при $\sim 25\%$ Ni. Причина в том, что этот состав характеризуется наибольшей протяженностью границ зерен между α - и γ -фазами (твердыми растворами никеля в α - и γ -железе), из которых состоят железо-никелевые сплавы, а напряжения по границам зерен увеличивают реакционную способность сплава: закалкой ее удастся повысить в 70—80 раз по сравнению с литыми сплавами, близкими к равновесным. Интересно, что даже при комнатной температуре происходит постепенный отпуск таких закаленных сплавов, и скорость их карбонилирования со временем падает.

Многообразны и интересны закономерности карбонилирования медно-никелевых сплавов. В большей части интервала составов (до $\leq 75\%$ Ni) реакция возможна только в приповерхностном слое, так как после извлечения никеля из решетки твердого раствора остающиеся атомы меди образуют барьер, препятствующий проникновению окиси углерода к объему сплава.

Правда, это происходит не сразу: обеднение поверхностного слоя никелем вызывает диффузию никеля из еще не затронутого реакцией объема сплава к поверхности; чем выше температура, тем подвижность атомов сплава больше и тем больше никеля успевает перейти в карбонил. (Кстати, этим можно воспользоваться для измерений скоростей твердофазной диффузии при температурах 100—200 °C, обычно недоступных для диффузионных исследований.) Однако даже в приповерхностном слое твердофазная диффузия обычно не поспевает за химической реакцией, и в конце концов медный экран становится непроницаемым для газа, если только размеры образца сплава достаточно велики. Ясно, что чем больше будет никеля

в сплаве, тем позже это произойдет, а при достаточно высоком содержании никеля ($\geq 80\%$) этого не произойдет вовсе: вместо медного экрана образуется медная губка.

Кинетические измерения, проведенные на сплавах с $\sim 10\%$ меди, показали, однако, что и при отсутствии экранирования реакционная способность сплавов (предэкспоненциальный множитель константы скорости) примерно в 30 раз ниже, чем у чистого никеля. С другой стороны, как упоминалось, совсем малые количества меди в сплаве ($\leq 3\%$) не тормозят, а в несколько раз ускоряют реакцию. Ускоряющее действие вызывает и медь, нанесенная на поверхность.

Наконец, замечателен скачок реакционной способности медно-никелевых сплавов в конце перехода от ферромагнитных сплавов (более богатых никелем) к парамагнитным. (При 150°C максимум реакционной способности приходится на 73% при 200°C — на 78% никеля в сплаве.)

Новые закономерности приносит присутствие в сплавах серы. В сплавах системы никель — сера присутствие серы в виде самостоятельной сульфидной фазы не оказывает собственно каталитического действия; в сплавах же на основе систем железо — сера и железо — никель — сера это действие, может быть, и сказывается — благодаря образованию карбонилсульфидов железа. Впрочем, сплавление кобальта с серой резко снижает его реакционную способность в синтезе $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, и это заставляет сомневаться в каталитическом действии сульфидных фаз даже тогда, когда образование карбонилсульфидов в принципе возможно. Во всяком случае, если катализ сульфидами и существует, его не удалось отделить от чисто структурного эффекта. Последний всегда играет роль, если в расплаве присутствовала сера: при затвердевании происходит разрыхление сплава вследствие разделения металлических зерен сеткой пористых сульфидов; результатом является громадное — в сотни раз — развитие реакционной поверхности материала.

Третий эффект, вызываемый присутствием серы в сплаве, может быть обозначен как связывание мешающего компонента; так, добавка серы к сплаву никеля с кобальтом предотвращает образование малореакционноспособных твердых растворов никель — кобальт (одновременно предотвращается и переход кобальта в карбонил). Еще большую

роль этот эффект играет при карбонилировании сплавов практически важной системы медь — никель — сера: связывание меди в сульфид повышает и скорость карбонилирования, и извлечение никеля. Это обусловлено не только разрыхлением структуры, но и обогащением никелем медно-никелевого твердого раствора, с соответствующим повышением его реакционной способности.

Для теории карбонил-процесса особенно существенно, что при взаимодействии с окисью углерода сплавов системы медь — никель — сера сочетаются прямое карбонилирование по реакции (1) и восстановительное карбонилирование по реакции (3): никель в этих сплавах присутствует частью в металлическом состоянии в виде твердого раствора с медью, а частью — в виде сульфида. По мере развития процесса никель из твердого раствора переходит в карбонил, а медь восстанавливает никель из сульфида. Эти реакции могут протекать как сопряженные, в результате чего процесс развивается двумя связанными друг с другом и параллельно движущимися фронтами — извлечения никеля из твердого раствора и превращения меди в сульфид. Такой сопряженный топохимический процесс включает в себя и реакционную твердофазную диффузию никеля через медь и меди — через растущий слой сульфида меди к сульфиду никеля. Протеканию этих твердофазных превращений благоприятствует хороший контакт сульфидных фаз никеля с медно-никелевыми твердыми растворами, поэтому наиболее реакционноспособными являются сплавы с мелким зерном и метастабильными сульфидными фазами, получающиеся при быстрой кристаллизации, и в еще большей степени — эвтектические сплавы.

Такая же структура способствует удержанию в твердой фазе кобальта: он, подобно меди, переходит в сульфидную форму в аналогичных топохимических превращениях.

С другой стороны, при карбонилировании сплавов $\text{Cu} - \text{Ni} - \text{Co} - \text{S}$ с умеренными ($\leq 15\%$) содержаниями меди и лишь каталитическими количествами серы, распределенной в объеме сплава в виде пересыщенного раствора, возможен почти полный перевод в карбонилы как никеля, так и кобальта.

Таково богатство закономерностей лишь одной, лучше других изученной, группы реакций карбонилирования. Исследование реакций синтеза других карбониллов, не-

сомненно, выявит много новых индивидуальных особенностей этих реакций — благодарного объекта для исследований проблем реакционной способности, кинетики и катализа, гомогенных и гетерогенных реакций, топохимии, химии твердого тела, не говоря уже о химии металлорганических комплексов.

2. Разложение карбониллов металлов

Строго говоря, этот заголовок неточен, потому что процессы получения металлов из карбониллов включают в себя не только диссоциацию карбонила на металл и окись углерода, но и ряд побочных или вторичных реакций. Такие реакции, как правило, имеют место даже в «чистых» случаях разложения одного карбонила; при совместном разложении двух или нескольких карбониллов или смесей карбониллов с другими металлорганическими веществами, а также при введении иницилирующих или модифицирующих добавок процесс еще больше усложняется.

Простейший и наиболее изученный процесс опять-таки связан с никелем. Здесь практически единственная реакция — диссоциация карбонила на никель и СО. Правда, даже в этом случае возможны побочные реакции, главная из которых — диспропорционирование по схеме (6); катализатором служит дисперсный никель. Если возникают заметные количества CO_2 , возможно также окисление никеля углекислотой. Поскольку никель не образует устойчивых карбидов, дальнейших осложнений обычно не возникает, хотя даже для никеля возможно карбидообразование, если разложение идет при 300—350 °С, а продукты резко охлаждаются.

При разложении $\text{Fe}(\text{CO})_5$ роль побочных реакций значительно выше: во-первых, железо гораздо более сильный, чем никель, катализатор реакции (6), во-вторых, оно образует стойкие карбиды, в-третьих, оно легче окисляется. Все же и этот случай, хотя довольно сложный, исследован более или менее основательно; почти то же можно сказать о разложении карбониллов молибдена и вольфрама. Однако, например, для карбонила марганца пока не идентифицированы даже продукты разложения; установлено лишь, что наряду с металлом возникают окисные, карбидные и окискарбидные фазы.

Главная черта процессов разложения карбониллов — возникновение и рост новой фазы (или фаз).

Кристаллизация металла из пара (или раствора) карбонила может протекать либо гетерогенно на готовой (нагретой) поверхности, либо в ее отсутствие, в объеме; тогда начальные стадии реакции протекают гомогенно, но затем возникают частицы твердого металла, предоставляющие свою поверхность для гетерогенного разложения. Связь двух видов разложения взаимна: часто гетерогенное разложение сопровождается или даже начинается разложением в приповерхностном объеме.

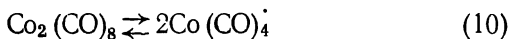
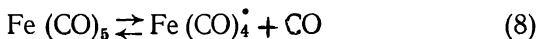
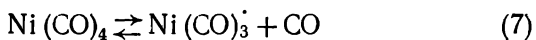
В механизме обоих видов разложения много общего. Необходимость зародышеобразования и начальной стадии формирования новой фазы обуславливает характерное как бы «автокаталитическое» протекание начала процесса. Такой ход реакции в обоих случаях отражает возникновение и самоускоряющееся развитие свежей металлической поверхности, на которой затем легко идет стационарное гетерогенное разложение карбонила (отсюда и существование, при гетерогенном варианте, индукционного периода, наиболее длительного в случае неполярных аморфных подложек вроде фторопласта).

Трактовка начальных стадий разложения карбониллов металлов, как процессов образования новой фазы, делает более понятными и найденные главным образом в последнее время «каталитические эффекты» при разложении карбониллов никеля и железа — многократное ускорение процесса под действием ряда добавок (H_2S , CS_2 , COS , H_2Se , SiCl_4 , TiCl_4 , O_2). Эти эффекты имеют первопричиной замену чистой диссоциации карбонила на его разложение с окислением металла, идущее гораздо быстрее. В результате новая фаза металла возникает раньше (первоначально образовавшиеся сульфиды, окислы или хлориды металла, — или сложные производные типа оксикарбониллов, — служат центрами кристаллизации чистого металла), и «период подготовки» (при гетерогенном разложении — индукционный период) сильно сокращается. С другой стороны, понятно, что, хотя добавки участвуют в стехиометрических реакциях, достаточно их «каталитических количеств», чтобы процесс преодолел трудные начальные стадии создания реакционной поверхности, — поэтому внешне эффект воспринимается как катализ. Естественно, что действие «катализаторов» наиболее резко проявляется при разло-

жении карбониллов в объеме, где зародышеобразование идет труднее. (Во избежание неясностей подчеркнем, что добавки ускоряют разложение и на готовой поверхности, — ведь непосредственно они действуют собственно на распад молекулы карбонила. Но этот эффект не столь разителен, как на ранних фазах осаждения металла.)

Различия между процессами разложения карбониллов на поверхности и в объеме определяются различием между гетерогенным и гомогенным зародышеобразованием и резкой разницей в подвижности зародышей и частиц твердой фазы.

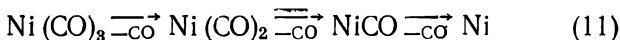
Во всех изученных случаях реакция начинается с образования нестойкого субкарбонила:



Обратимость реакций (7) и (8) доказывается резким торможением разложения карбониллов окисью углерода; реакции (9) и (10) исследованы масс-спектрометрически.

Однако дальнейшая судьба возникших радикалов неодинакова.

При разложении субкарбониллов в объеме мыслимы и, по-видимому, фактически реализуются два пути. Один, возможный при высокой концентрации энергии, — дальнейший ступенчатый распад до металла:



Атомарный пар металла затем конденсируется. Другой путь, энергетически более вероятный, особенно при высоких концентрациях карбонила, — агрегация осколков с частичным отщеплением окиси углерода за счет энергии образования связей металл — металл. Возникают металлические кластеры, вероятно, малоупорядоченные, с присоединенными карбонильными группами: $\text{Me}_x(\text{CO})_y$. По мере дальнейшей агрегации происходит превращение этих кластеров в частицы твердого металла с адсорбированной на поверхности окисью углерода. Можно думать, что карбонилы железа, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ и $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, промежуточные

устойчивые образования на этом пути непрерывного перехода от молекул карбонила к твердому металлу.

Таким образом, большая подвижность промежуточных частиц при разложении в объеме создает новые возможности для протекания процесса. Это относится и к дальнейшим стадиям, коагуляции и спеканию, характерным именно для разложения в объеме.

Частицы металла, которые первоначально возникают из субкарбониллов (каким бы способом — конденсацией или агрегацией — это ни происходило), — весьма малы; они состоят всего из нескольких сот атомов металла, а может быть, и меньше. Электронно-микроскопически удалось детектировать частицы в несколько десятков ангстрем (из 10^4 — 10^5 атомов), а методами аэрозольной техники — частицы из 10^2 — 10^3 атомов. Эти малые частицы образуют высокодисперсный аэрозоль металла с чудовищной счетной концентрацией — до 10^{15} — 10^{16} *частиц/см³* — и потому быстро коагулируют.

Малость и неупорядоченность «первичных частиц» металла придают им огромные избытки энергии по сравнению с компактным стабильным металлом. (Измерения на никеле дали до 35 ккал/г-атом для частиц из ~ 100 атомов.) Поэтому коагуляция этих частиц сопровождается их быстрым слиянием. Более крупные частицы спекаются в агрегаты. Из таких агрегатов и состоят порошки карбонильных металлов. Исследование порошков карбонильного никеля показало, что даже сравнительно крупные и поэтому более устойчивые частицы размером порядка 100 Å продолжают медленно спекаться внутри агрегатов при хранении.

Избыточность энергии малых частиц порождает еще два родственных явления — перекристаллизацию более мелких частиц в крупные через газовую фазу (это аналогично химическому травлению несовершенств роста при гетерогенном разложении, см. ниже) и постепенное смещение равновесия разложения карбонила в сторону металла и окиси углерода по мере спекания частиц металла и снижения их избыточной энергии.

При разложении карбониллов ферромагнитных металлов возникают своеобразные эффекты, связанные с изменением магнитных свойств частиц металла по мере их роста. Действительно, весьма малые частицы никеля, железа и ко-

бальта «немагнитны» (точнее, они обладают суперпарамагнетизмом, т. е. направление самопроизвольной намагниченности подвержено сильнейшим тепловым флуктуациям), но когда их размер достигает примерно 30—50 Å, они становятся ферромагнетиками, состоящими из одного-единственного домена. Поэтому ниже точки Кюри (356° С для никеля и 768° С для железа) дальнейшая коагуляция протекает направленно: однодоменные частицы соединяются противоположными полюсами, выстраиваясь в тончайшие металлические нити, которые легко выделить при разложении разбавленного пара карбонила; при высоких концентрациях карбонила эти нити переплетаются, образуя никелевую или железную «вату». Напротив, выше точки Кюри направленной коагуляции аэрозолей никеля и железа не наблюдается.

Эти эффекты должны быть интересны как исследователям аэрозолей, так и физикам-магнитологам, занимающимся свойствами малых частиц. Кстати, для определения минимальных размеров доменов железа в свое время было использовано именно термическое разложение $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

Но и это не все: еще одна группа явлений связана с побочными реакциями, прежде всего с диспропорционированием СО на металле, обычно с образованием карбида. На ранних стадиях процесса, завершающихся уже при 100—150° С, эти реакции заморожены и не играют роли. Но сравнительно крупные частицы, порядка 0,01—0,1 мк, витающие в газе, принимают температуру, достаточно высокую, чтобы диспропорционирование могло идти. Если учесть, что эти реакции экзотермичны, можно понять замечательный результат, который они приносят: разложение карбонила — оно поглощает тепло — постепенно охлаждает нагретую частицу до температур, когда дальнейшее отложение металла сильно замедляется, а диспропорционирование СО, идущее с отложением углерода, вновь разогревает частицу и одновременно обедняет окисью углерода газ вокруг нее — чтобы снова уступить место разложению карбонила. В процессе разложения $\text{Fe}(\text{CO})_5$ эта периодическая смена реакций на частице создает миниатюрную «железную луковицу» (рис. 1). Возникновению такой слоистой, «луковичной» структуры частиц карбонильного железа могут способствовать и другие побочные реакции, но первопричина лежит здесь. Никель катализирует диспропорционирование

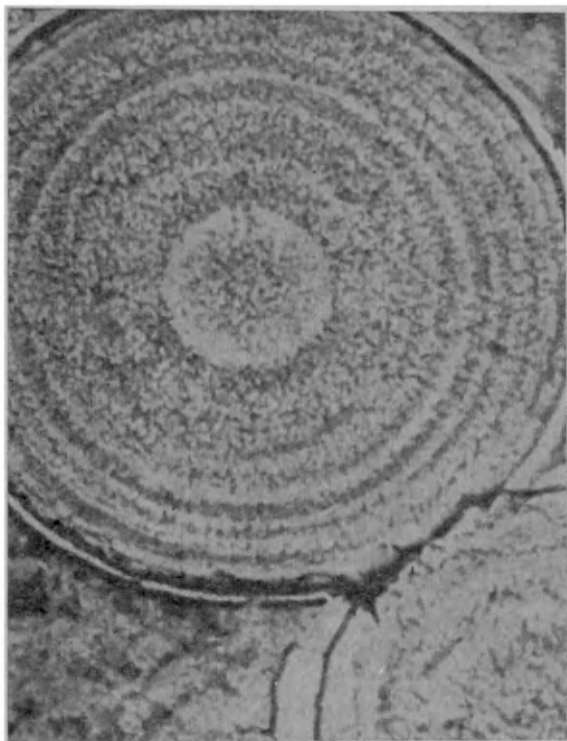


Рис. 1. Электронно-микроскопическая фотография частицы карбонильного железа ($\times 15000$). Хорошо видна «луковичная» структура.

СО гораздо слабее, поэтому его частицы имеют игольчатое, дендритное строение (рис. 2) и лишь слегка «запачканы» сажистым углеродом (0,05%). Но достаточно добавить к разлагаемому карбонилу никеля лишь 1—2% $\text{Fe}(\text{CO})_5$, чтобы получились почти такие же шарообразные луковички, как и из чистого карбонила железа. Содержание углерода в таком никеле подскакивает до целого процента.

Таким образом, разложение карбониллов в объеме — чрезвычайно сложный процесс, стадии которого — гомогенная диссоциация, образование и рост частиц новой фазы, гетерогенные реакции на частицах, коагуляционное укрупнение частиц, протекают частью последовательно,

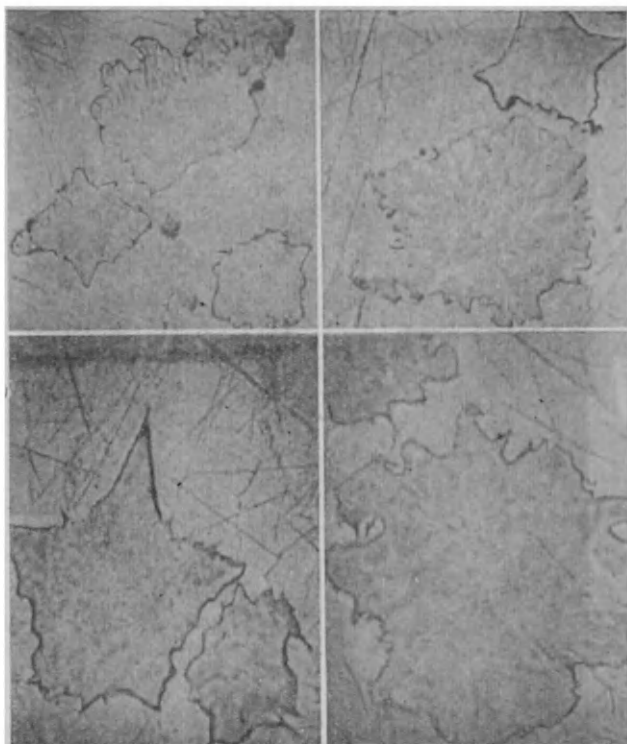


Рис. 2. Электронно-микроскопические фотографии частиц карбонильного никеля ($\times 10000$). Видно дендритное строение частиц

а частью параллельно, т. е. конкурируя друг с другом. Это создает огромное разнообразие вариантов.

Однако и более простое разложение паров карбониллов на фиксированной поверхности отнюдь не просто, даже если отвлечься от влияния массо- и теплопереноса (это влияние может быть весьма значительным: к «обычному» переносу добавляется так называемый стефановский поток, вызываемый многократным изменением объема пара при реакции).

Процесс гетерогенного зародышеобразования на подложке существенно зависит от ее природы — адсорбционной способности по отношению к карбонилу и к субкар-

бонилам, поступающим из приповерхностного объема. Кинетические данные, полученные в условиях конкуренции процессов разложения карбонила никеля на поверхности (стекло) и в объеме, свидетельствуют о том, что в скорость отложения металла на поверхности большой вклад вносит приповерхностная гомогенная реакция; на ранних стадиях формирования металлической фазы этот вклад является определяющим. Модификация поверхности путем предварительной адсорбции на ней «активаторов» приводит к абсолютному и относительному возрастанию скорости гетерогенной реакции.

Во всех случаях представляется вероятным, что дальнейший распад субкарбониллов происходит на поверхности за счет энергии последней. Возникающие атомы металла ползают по подложке, пока не встретят друг друга или не сядут в удобное место. Из-за сравнительно малой подвижности частиц на поверхности многие атомы «испаряются» благодаря обратной реакции — если они не успели найти себе «хорошей» кристаллографической позиции. Иначе говоря, в ходе образования (и роста) новой фазы происходит химическое травление несовершенств строящейся решетки, тем более успешное, чем ближе к равновесию протекает разложение.

Замечательно, что существует не только влияние подложки на характер растущей пленки, но и обратное воздействие слоя новой фазы, перестраивающей поверхность подложки. Весьма тонкие (до 30 Å) пленки обычно имеют «островковое» строение, в дальнейшем островки сливаются. Постоянство скорости роста слоя достигается при толщине в несколько тысяч атомных слоев (порядка 1 мк).

Однако и при дальнейшем росте слоя карбонильного металла последний изменяется, очевидно, за счет перекристаллизации; так, для никеля найдено увеличение размера зерен кристаллитов от 1—2 до 10—15 мк при росте толщины отложенного слоя от 0,02 до 0,5 мм.

Еще более сложны явления совместного разложения двух и более карбониллов; они совершенно не изучены. Заслуживает упоминания, что при гетерогенном разложении смеси паров карбониллов никеля и железа избирательности по отношению к одному из карбониллов не наблюдается, хотя $\text{Fe}(\text{CO})_5$ более устойчив. Очевидно, взаимное влияние металлов может иметь место не только при образовании, но и при разложении карбониллов.

Наконец, упомянем о своеобразной категории процессов разложения твердых карбониллов металлов, хотя эти процессы еще не приобрели технологического значения. Это — интересный объект для традиционной топочимии; специфика состоит в отсутствии переноса зарядов, неизбежного при разложении ионных соединений. Наиболее же привлекательно, что во многих случаях происходит «конденсация», т. е. процесс протекает ступенчато через сравнительно устойчивые многоядерные карбониллы. Механизмы формирования устойчивых металлических кластеров в процессе отщепления лигандов представляют значительный общий интерес.

Итак, и в синтезе, и в разложении карбониллов нерешенных теоретических вопросов гораздо больше, чем решенных. Тем не менее в течение последних лет уже наметились контуры теоретических основ карбонильной металлургии, и хотя сегодня, как и раньше, практики еще часто должны двигаться ощупью, почва для технологических разработок становится более надежной.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ. ТЕХНОЛОГИЯ

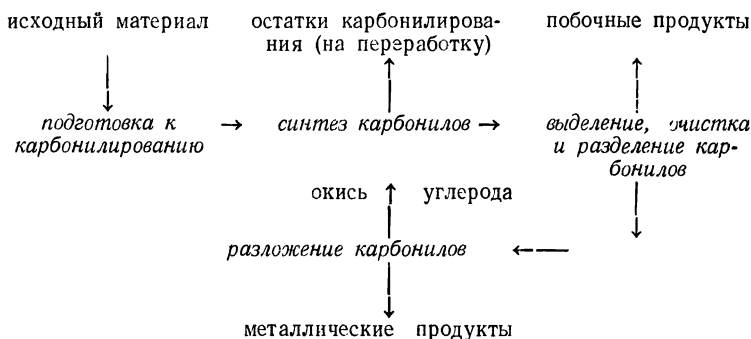
1. Общие сведения

Карбонил-процесс, вообще говоря, имеет двоякое назначение: с одной стороны, это способ извлечения металлов из металлургических полупродуктов, с другой — способ получения металлов в тех или иных специальных формах: в особо чистом состоянии, в виде порошков с теми или иными характеристиками, в виде покрытий, в виде особых материалов или даже изделий.

Для большинства металлов определяющим является второе назначение. При этом выбор исходного материала несуществен; как правило, в таких случаях удобно исходить из чистых соединений металлов, поскольку подобные производства имеют малый масштаб и непосредственно не связаны с проблемами извлечения металлов из природного сырья.

Технология синтеза карбониллов для таких производств — это технология реактивов, пользующаяся приемами препаративной металлоорганической химии, а получение карбонила и разложение его обычно разделены между различными предприятиями.

Но в некоторых случаях карбонил-процесс — металлургическая технология в собственном смысле слова: он входит в качестве составной части в металлургические схемы переработки руд. Тогда на первый план выступает первое из назначений карбонил-процесса, и выбор исходного материала, подвергаемого карбонилированию, приобретает принципиальную важность. (Разумеется, и в этом случае возможно получение металла в тех или иных специальных формах, но здесь эта сторона дела не имеет определяющего значения.) Естественно, что получение карбонила и превращение его в металл объединяют в одном производстве, цеха которого взаимосвязаны по следующей «блок-схеме»:



Нередко целесообразно и дальнейшее комплексирование технологических процессов, т. е. объединение карбонильного производства с такими химическими производствами, как аммиачное, нефтехимическое (получение синтез-газа, оксосинтез); в частности, этим обеспечивается более рациональное использование газов. (Например, в Германии было подсчитано, что автономное производство окиси углерода для карбонил-процесса становится рентабельным при годовом выпуске металла 40 тыс. *t* и выше; поэтому карбонильное производство в Оппау, небольшое по объему, было сопряжено с заводом синтеза аммиака.)

Необходимо и еще одно замечание общего характера. Оно относится не собственно к технологии, а к технике безопасности.

Как и всякая металлорганика, карбонилы металлов

ядовиты, причем особенно опасны наиболее летучие из них, прежде всего карбонил никеля (токсичность других карбониллов металлов изучена недостаточно). Карбонил никеля представляет собой сильное отравляющее вещество общепядовитого действия (до второй мировой войны он состоял на вооружении ряда государств). Он способен вызывать как острые, так и хронические отравления. Предельно допустимая концентрация его в воздухе, в 1970 г. законодательно установленная в СССР, — $0,0005 \text{ мг/м}^3$; в США принята санитарная норма $0,007 \text{ мг/м}^3$, а в ФРГ — $0,7 \text{ мг/м}^3$. Недостаточность последней величины видна, между прочим, из того, что на хорошо организованном производстве карбонильного никеля фирмы *Badische Anilin- und Soda-Fabrik* в Людвигсхафене за 16 лет произошло 46 отравлений, в том числе два со смертельным исходом. Более жесткие санитарные нормы требуют повышения не только общей культуры производства, но и его технологического уровня, а потому снижают потенциальную опасность несчастья. Разумеется, это относится ко всем карбонильным процессам и должно учитываться при разработке их технологии.

2. Получение карбониллов металлов из сырых материалов

Эти технологические процессы, вообще говоря, включают в себя подготовку исходного материала, собственно карбонилирование и выделение и очистку карбониллов.

Наиболее известным в карбонильной металлургии является процесс Монда.

Нынешнее оформление его таково. Исходным материалом служит техническая закись никеля, содержащая ~80% никеля, по 0,6—0,7% меди и железа, около 1% кобальта и 0,2% (или даже меньше) серы.

Закись никеля восстанавливают водородом при 400°C во вращающейся печи, затем подвергают сульфидной активации (обработке сероводородом или смесью $\text{H}_2 + \text{SO}_2$ при $\sim 100^\circ \text{C}$, при этом вводят примерно 1% серы по весу) и передают на карбонилирование. Реактор — противоточная вращающаяся печь длиной около 40 и диаметром 5 м, в которой постоянно находится около 200 т материала, — представляет собой сложное инженерное сооружение (рис. 3). Оно разделено на два отсека: один (главный) пред-

назначен для извлечения основной части никеля, другой — для доработки материала. Условия движения твердого материала в отсеках различны: в главном отсеке установлено много гребков, перемешивающих материал, чтобы улучшить его контакт с газом, во вспомогательном же почти

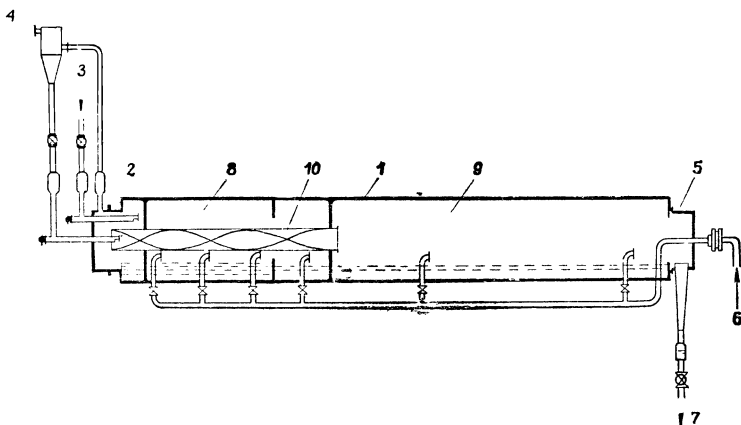


Рис. 3. Схема вращающейся печи для синтеза карбонила никеля при атмосферном давлении (Клайдах, Англия):

1 — вращающаяся часть аппарата; 2 — неподвижная часть аппарата с устройствами для загрузки материала 3 и вывода парогазовой смеси 4; 5 — неподвижная часть аппарата с устройствами для ввода окиси углерода 6 и вывода твердых остатков 7; 8 — главный (загрузочный) отсек реактора для карбонилирования свежего материала в условиях интенсивного перемешивания; 9 — вспомогательный (разгрузочный) отсек для доработки материала при слабом перемешивании; 10 — шнек для возврата вынесенной мелочи в разгрузочный отсек.

выработанный материал медленно, со слабым перемешиванием и пылеотделением, продвигается к выходу; время пребывания всех частиц в нем почти одинаково. В этот же отсек по центральной трубе со шнеком возвращается и мелочь (пыль), которую газовый поток выносит из реактора. Главный отсек снабжен теплообменниками (водяными змеевиками) для отвода тепла реакции и поддержания требуемой температуры; эта же цель преследуется и распределенным по длине реактора вводом окиси углерода. Излишне пояснять, насколько тщательно выполнены сальниковые и другие уплотнения реактора.

Реакция протекает при очень мягких условиях — при 1 атм и $\sim 70^\circ \text{C}$: девятидесятипроцентный металлический никель, дисперсный и вдобавок специально активированный, достаточно реакционноспособен. Ни кобальт, ни железо в этих условиях практически не дают карбониллов, поэтому стадия выделения и очистки продукта здесь выпадает: парогазовая смесь ($\sim 10\% \text{Ni(CO)}_4$) поступает непосредственно на разложение для получения металлического никеля.

Изящество этой технологии в том, что специалист назвал бы безреагентностью процесса. Окись углерода служит как бы транспортным средством для перевозки металла: то, что тратят для «испарения» никеля в виде карбонила, полностью освобождается, когда этот карбонил разлагают. «Транспорт» дешев, доступен, работает почти без износа и без простоев.

Процесс непрерывен и полностью автоматизирован; экономичный и удобный, он является бесспорным достижением современной техники. И все же он оставляет чувство некоторой неудовлетворенности: слишком уж длинна цепь подготовительных металлургических операций от руды до материала, поступающего в карбонил-процесс. Иначе говоря, отделение от никеля подавляющего количества сопутствующих элементов ложится на обычные пирометаллургические приемы. Поэтому уже давно специалисты стремятся приблизить карбонильную технологию к «голове» металлургической схемы, т. е. сократить число операций, предшествующих карбонилированию, или, иначе, применить карбонил-процесс к «сырым», бедным материалам.

Наиболее сильнодействующее и излюбленное средство здесь — повышенные или высокие давления карбонилирования. Мы уже видели, как благодаря высокому давлению оказалось возможным отделение никеля от меди путем карбонилирования файнштейнов.

Вот еще несколько характерных способов переработки никелевых руд с применением карбонилирования сырых материалов под давлением.

Кобальтсодержащие окисленные никелевые руды электроплавкой переводят в ферроникель, конвертируют его для удаления мешающих примесей (C, Si, Cr) и избытка железа, сульфидируют пиритом и получившийся сплав

(~20% никеля, 1—2% кобальта, 7—8% серы, остальное железо) карбонируют. Введением серы здесь убивают двух зайцев: придают ферроникелю высокую реакционную способность (за счет разрыхления структуры) и связывают кобальт, который в виде CoS сохраняется в остатках карбонилирования и затем выделяется мокрым путем.

Другой возможный путь еще короче: окисленную никелевую руду селективно восстанавливают (смесью $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ или CO/CO_2), переводя в металлическое состояние весь никель и часть железа, подвергают газовой сульфидной активации и карбонируют. Минус этого способа в том, что кобальт остается разбавленным огромным количеством железа, и извлечение его затруднительно. Поэтому было предложено полное (неселективное) восстановление руды водородом, аммиачная активация и последующее извлечение в карбонилы всех трех металлов.

За рубежом широко разрекламирован способ, запатентованный компанией ИНКО для переработки сульфидных никелевых руд: никелевый рудный концентрат (~10% Ni; 1% Cu; 40% Fe; 30% S, остальное главным образом SiO_2 , Al_2O_3 , MgCO_3) обжигают почти до полного удаления серы, селективно восстанавливают газом ($\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ или CO/CO_2), подвергают сульфидной активации и карбонируют при 70 атм, извлекая в карбонилы опять-таки все три металла — никель, кобальт и значительную часть железа.

Мыслима и еще более короткая схема: восстановление руды водородом с частичной десульфидизацией (до 8—10% S), активация металлизированного продукта газами десульфидизации (H_2S) и карбонилирование.

Эффектно выглядят и схемы получения молибдена и вольфрама карбонильным способом: хлорированием рудных концентратов получают сырые хлориды (MoCl_5 или WCl_6) и переводят их в карбонилы (реакция (4)). Высокое давление сочетают здесь с восстановительным карбонилированием.

Нужно отдавать себе отчет в том, что собственно синтезом карбонила металла процесс его получения не исчерпывается: необходимо выделение и очистка карбонила.

Для выделения карбониллов обычно пригодна конденсация их из парогазовой смеси. Нетрудно понять, что повышение давления помогает и здесь. Правда, в этом случае вмешивается растворимость жидких и твердых кар-

бониллов металлов в окиси углерода, растущая с давлением; оптимальный интервал давлений для конденсации Ni(CO)_4 , Fe(CO)_5 , Mo(CO)_6 — 20—70 атм. Отсюда — предпочтение именно области «средних давлений» в производстве карбониллов никеля и железа, проявившееся в последние годы.

Иногда возможна замена конденсации пара карбонила поглощением (абсорбцией) его подходящим растворителем, в частности, карбонилем железа. Сырой карбонил никеля очищают ректификацией, карбонилы молибдена и вольфрама — перегонкой с водяным паром, с последующей отмывкой от следов хлоридов щелочью.

Много сложнее задача очистки сырых карбониллов и особенно их разделение, если одновременно получают два и больше целевых продукта. Последний вопрос настолько серьезен, что часто его решением определяется технологическая схема в целом. Так, при карбонильной переработке вольфрам-молибденового сырья разделение W(CO)_6 и Mo(CO)_6 — столь неблагоприятное занятие, что предпочитают предварительно разгонять хлориды металлов. При переработке железо-никель-кобальтовых материалов выгоднее получать смеси Ni(CO)_4 и Fe(CO)_5 или даже Ni(CO)_4 , Fe(CO)_5 и $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. (Оставлять кобальт в твердой фазе стоит в тех случаях, когда это не слишком осложняет переработку остатка.) Однако разделение таких карбонильных смесей оказалось твердым орешком. Летучесть всех трех карбониллов резко различна, так что, казалось бы, обычная ректификация подошла бы как нельзя лучше. Но дело в том, что термическая нестойкость карбониллов никеля и кобальта делает невозможным повышение температуры кипения разгоняемого раствора выше 65—70° С. Поэтому стандартные приемы пригодны лишь для очистки карбонила никеля от небольших (несколько процентов) примесей Fe(CO)_5 . В других случаях необходима дробная конденсация парогазовой смеси, выходящей из реактора синтеза, или ректификация конденсата под давлением; иногда может быть применена и пленочная ректификация при атмосферном давлении. Возможны и обходные пути, например, осаждение кобальта аммиаком в виде комплекса $[\text{Co}^{(\text{II})}(\text{NH}_3)_6]$ $[\text{Co(CO)}_4]_2$ и последующее ректификационное разделение карбониллов никеля и железа.

Отчасти из-за этих трудностей в металлургии никеля

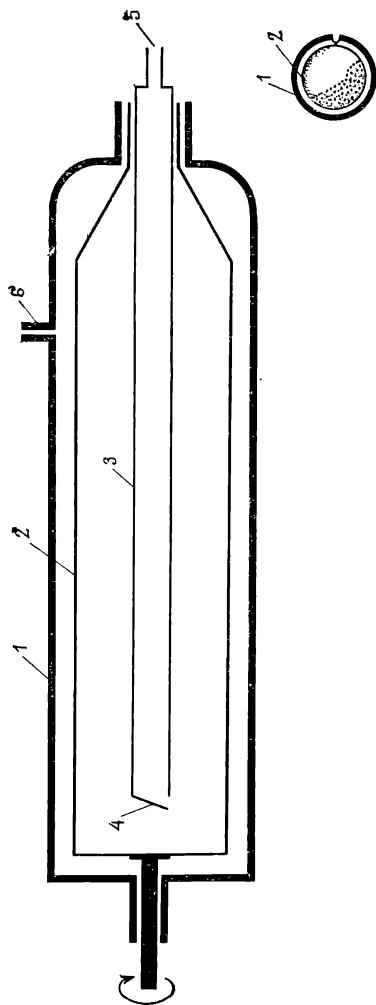


Рис. 4. Схема реактора для синтеза карбонила никеля под давлением (Коллер-Клифф, Канада):
 1 — неподвижный корпус высокого давления; 2 — вращающийся сосуд с газопроводящими стенками; 3 — внутренний фильтр; 4 — клапан: при нормальной подаче газа (ввод через 4 и выход через 5) открыт и пропускает основную часть газа; при обратной отдувке стенок сосуда 2 закрыт. Схема отдувки показана внизу.

реализовано только карбонилирование файнштейнов и тому подобных материалов, бедных железом, а карбонил железа, который можно было бы получать как попутный продукт переработки никелевых руд, сейчас приходится синтезировать отдельно. (Этот последний процесс сводится к карбонилированию под давлением 100—200 атм желез-

ной губки или сплавов железа с несколькими процентами серы).

Первый завод, на котором будет осуществлено комплексное извлечение из руды в карбонилы и никеля и железа, предполагают построить к 1975 г. в Новой Каледонии. Руду, активированную добавкой пирита, будут подвергать селективному восстановлению, карбонилировать при 7 атм и затем разделять карбонилы никеля и железа ректификацией в токе СО.

Аппаратурное оформление карбонилирования под давлением развивается от использования готовых решений, возникших в химической технике для других целей, к новым реакторам, специально разрабатываемым для карбонил-процесса.

Прогресс хорошо виден при сопоставлении взятых из производства аммиака полых колонн диаметром 0,5 и высотой 7 м, которые применялись в Германии, и новейших реакторов для синтеза карбонила никеля, которые установлены на новом карбонильном заводе в Коппер-Клифф (Канада). Такой реактор (рис. 4), вмещающий около 150 т мелкоизмельченного материала, представляет собой огромный вращающийся металлокерамический фильтр, который заключен в прочный неподвижный корпус, рассчитанный на повышенное давление. Окись углерода подают во внутреннюю полость реактора, а парогазовая смесь, содержащая карбонил никеля, выходит через пористые стенки. Твердые же частицы остаются внутри. Чтобы поры не забивались пылью, по образующей вращающегося сосуда установлены сопла для обратной обдувки фильтрующих стенок пульсирующим потоком окиси углерода.

Конечно, трудно сравнивать примитивные реакторы 20—30-х годов, загружавшиеся кусковым материалом, и эти современные аппараты, снабженные массой приспособлений и автоматики, обеспечивающие прекрасный контакт твердого материала с газом, исключающие пылеунос, оборудованные механизированной загрузкой и выгрузкой твердых веществ. И все же их связывает одна неприятная особенность: и те и другие суть реакторы периодического действия. Сегодняшний промышленный аппарат остается обремененным родством с устаревшей техникой.

Периодическое оформление процесса означает перемены в работе оборудования на загрузку, опрессовку,

разгрузку и прочие вспомогательные операции. Переменные режимы эксплуатации — причина частого разуплотнения соединений высокого давления, сложности автоматизации и неудобства утилизации тепла реакции. Кроме того, затрудняется санитарно-техническое обеспечение производства. Отсюда понятна важность непрерывного оформления карбонилирования под давлением.

Успехи в этом отношении приходится на самое последнее время. Так, для завода в Новой Каледонии создана конструкция вращающихся печей повышенного давления; итальянскими инженерами разработан непрерывный процесс синтеза карбонила железа в кипящем слое при давлении до 50 атм, а в СССР на пилотной установке успешно осуществлен и непрерывный синтез карбонила никеля из мелкозернистых материалов при высоком давлении.

Таким образом, несмотря на инженерные трудности непрерывного ввода твердого материала в систему высокого давления и непрерывного вывода из нее твердых остатков карбонилирования, общая тенденция к переходу от периодических процессов к непрерывным начинает побеждать и в карбонильной технологии.

Было бы несправедливо обойти молчанием и еще одно перспективное направление развития процессов карбонилирования в металлургии. Это — мокрое восстановительное карбонилирование или, как нередко говорят, гидрокарбонильные процессы. В химической технологии такие процессы (и в водных и в неводных средах) — основной путь синтеза карбониллов и их производных. Даже карбонил никеля, который так легко получается сухим путем, часто лучше синтезировать карбонилированием растворов или суспензий соединений никеля, благо они получаются готовыми в ряде производств: около $\frac{3}{4}$ послевоенных патентов на способы и аппаратуру для получения карбонила никеля относятся именно к жидкофазным процессам.

Реакции ведут при атмосферном или, чаще, повышенном давлении окиси углерода, которая нередко служит и восстановителем. Аппаратура для ведения таких процессов привычна для химической технологии — это автоклавы с мешалками или колонные реакторы скрубберного типа.

Достоинства мокрых синтезов очевидны: высокая степень «гомогенизации процесса», легкость передвижения веществ циркуляционными и дозирующими насосами, а в

результате — непрерывность ведения и прекрасная управляемость.

Ныне применения гидрокарбонильных процессов принадлежат еще исключительно химической технологии. Однако развитие в металлургии «автоклавных» методов (т. е. гидрометаллургических процессов под давлением) делает вероятным возникновение схем получения металлов, включающих мокрую (автоклавную) обработку руды или концентрата и дальнейшие автоклавное же карбонилированием жидких полупродуктов. Возможны, например, схемы с получением пульпы сульфида никеля, которую затем карбонилируют по реакции (5). Из окисленных никелевых руд можно получить аммиачные растворы солей никеля и кобальта, при карбонилировании которых никель почти полностью переходит в карбонил, а кобальт — в осадок в виде $\text{Co}(\text{NH}_3)_6[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$.

3. Получение и применение карбонильных металлов

В виде *компактного металла* ныне получают только никель.

Карбонил непрерывно разлагают на движущихся горячих шариках никеля (дробь), наращивая их до нужного размера. Нагревание дробы и отложение на ней никеля разделены в пространстве. Аппарат (рис. 5) состоит из камеры разложения, нагревателя дробы, элеватора и классификатора. Он имеет высоту больше 10 м и вмещает в себя 27 т циркулирующей никелевой дробы. Горячая ($\sim 230^\circ\text{C}$) дробь вытекает из нагревателя в камеру разложения, а навстречу этому потоку подают парогазовую смесь окиси углерода с $\sim 10\%$ карбонила никеля. Вследствие расхода тепла на разложение карбонила (и на нагрев газового потока) дробь остывает, и ее возвращают в нагреватель за новой порцией тепла, предварительно отделив на классификаторе шарики товарного размера. Окись углерода (с $\sim 0,1\%$ $\text{Ni}(\text{CO})_4$) из камеры разложения направляется на синтез карбонила. В качестве центров роста новых шариков никеля в аппарат добавляют никелевый порошок; проходит около трех месяцев, пока частичка порошка вырастает до товарного размера. Вследствие многократного прохождения через камеру разложения шарики имеют слоистое («луковичное») строение.

Недавно создана еще одна конструкция разложителя, основанная на этом же принципе. Камера разложения выполнена в виде слегка наклонного вращающегося барабана, в котором перекачивается никелевая дробь. Интенсивное взаимное движение шариков никеля (гораздо более интенсивное, чем в неподвижной реакционной камере шахтного типа) предотвращает их срастание даже при очень высоких концентрациях карбонила на входе в аппарат. (В ныне существующие промышленные разложители рискованно подавать парогазовую смесь с $>15\%$ $\text{Ni}(\text{CO})_4$.) Повышение же концентрации карбонила означает резкую интенсификацию процесса.

Дробь карбонильного никеля (рис. 6) — не только рядовой товарный металл, удобный для транспорта и дозирования.

Карбонильный никель отличается рекордной чистотой (типичный состав: $\text{Ni} \geq 99,95\%$, $\text{Co} \leq 0,0005\%$, $\text{Fe} \leq 0,01\%$, Cu и $\text{S} \leq 0,001\%$, Pb и $\text{As} \geq 0,0001\%$), и это поставило его вне конкуренции в производствах специальных сплавов. Назовем

бескобальтовые стали и сплавы для атомной техники (в никеле всех других марок имеется примесь кобальта, которая делает облученные сплавы источником наведенной радио-

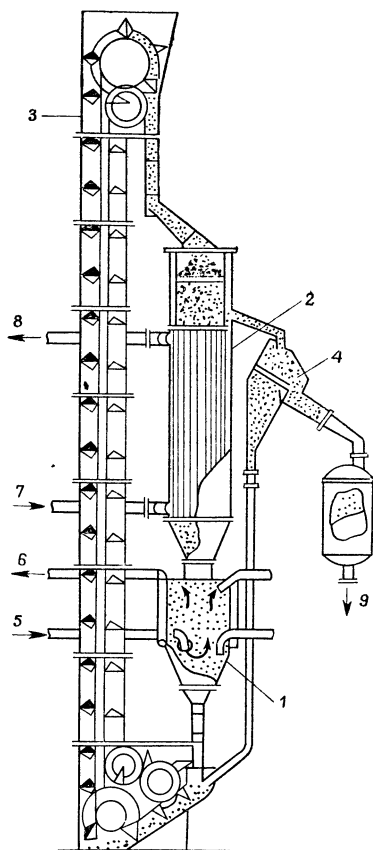


Рис. 5. Аппарат для получения дроби карбонильного никеля: 1 — реакционная камера; 2 — трубчатый нагреватель никелевой дроби; 3 — ковшовый элеватор; 4 — классификатор дроби; 5 — ввод паров карбонила; 6 — вывод окиси углерода; 7 и 8 — ввод и вывод топочных газов; 9 — вывод товарного продукта.

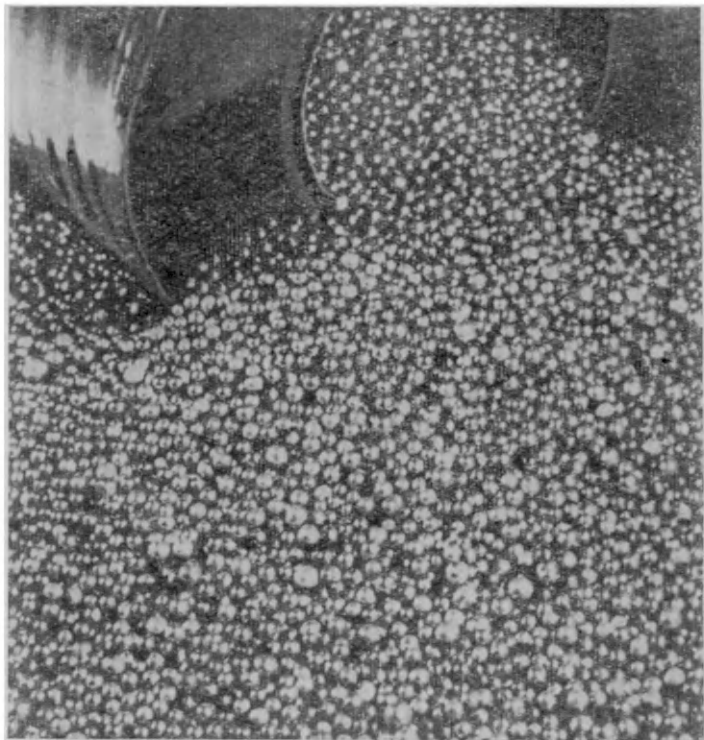


Рис. 6. Дробь карбонильного никеля.

активности), а также жаропрочные сплавы для ракетной техники: в карбонильном никеле практически нет летучих примесей, таких, как цинк и свинец, присутствие которых недопустимо в материалах, работающих под нагрузкой при высоких температурах.

Кроме того, из карбонильной дробы удобно штамповать никелевую монету (вернее, диски для изготовления монет). Если же разлагать $\text{Ni}(\text{CO})_4$ с добавкой 0,02—0,03 % COS (по объему), то получается наилучший материал для никелевых анодов, не дающий шлама при никелировании.

В виде *карбонильных порошков* в настоящее время выпускается не только никель, но и железо, а малыми партиями — также кобальт, молибден и вольфрам.

Эти производства основаны преимущественно на раз-

ложении карбониллов в объеме: попадая в нагретое пространство, пар (или туман) карбонила претерпевает своего рода «тепловой удар», в результате получают порошки, состав и свойства которых широко варьируют в зависимости от условий разложения. При этом, чем резче «тепловой удар» (это зависит почти исключительно от скорости смешения пара карбонила с горячей газовой средой в аппарате и от температуры последней), тем меньше «первичные частицы», тем более тонкие и рыхлые агрегаты из них получаются. Разбавление вводимого пара карбонила, естественно, препятствует агрегации и приводит к более тонким порошкам (0,1 мк). Напротив, умеренная подача концентрированного пара благоприятствует получению более грубодисперсных порошков, образованных сравнительно плотными агрегатами более крупных частиц. Технологи обычно называют такие порошки соответственно «легкими» и «тяжелыми».

Традиционный разложитель представляет собой обогреваемую топочными газами полую трубу метрового диаметра высотой 4—5 м. В нее подают из испарителя пар кипящего карбонила. В верхней части аппарата протекает собственно разложение (большая часть карбонила разлагается на первых 25—30 см от входа пара), в средней и нижней — коагуляция и спекание частиц. Количество подаваемого карбонила и распределение температур по зонам различны в различных случаях. Например, для получения «тяжелых» порошков подача карбонильного никеля 50—60 кг/ч при температуре верхней зоны 250—300 °С, а для получения «легких» — 130—200 кг/ч при 300—390 °С. Играет роль и температура нижележащих зон аппарата. Так, «падающий температурный режим», существенно снижает конвекционные токи в аппарате, а значит и время пребывания частиц в нем. Это применяется, в особенности, для снижения содержания углерода в карбонильном железе.

Используя эти принципы, в СССР освоили промышленный выпуск многих сортов карбонильных порошков железа и никеля.

До недавнего времени описанный простейший тип разложителя оставался основным в массовом производстве карбонильных порошков никеля и железа. Он и сейчас служит исходным пунктом различных модификаций процесса, предложения о которых как из рога изобилия поступа-

ют в патентные ведомства с 50-х годов. Значительная часть вариаций и усовершенствований связана с введением в аппарат различных добавок, влияющих на ход основной и побочных реакций. Пожалуй, наибольшее разнообразие здесь достигнуто при получении карбонильного железа. Мы упоминали уже о луковичной структуре его частиц. Дополнительные возможности управления ею открывает введение в разложитель аммиака. Аммиак препятствует диспропорционированию СО, но не мешает образованию карбидов железа; кроме того, он дает нитрид Fe_4N . Игра на концентрациях и температурах позволяет широко варьировать строение железных луковок, а значит и их свойства, в особенности электромагнитные.

Недавно этот опыт был перенесен на производство карбонильного никеля: путем введения аммиака (и предварительного нитридирования аммиаком стенок аппарата) получают малоуглеродистый порошок ($\leq 0,02\%$ С); добавка, помимо аммиака, еще и кислорода дает сферические частицы.

(Попутно заметим, что можно вместе с карбонилем вводить и изрядные количества кислорода; в пределе получается соответствующий окисел. На этом принципе уже давно действует производство красной магнитной окиси железа Fe_2O_3 , которая применяется как наполнитель при изготовлении красок и в производстве магнитных материалов. Кажущуюся плотность частиц и насыпной вес порошка можно удвоить, сжигая $\text{Fe}(\text{CO})_5$ при добавлении воды. При меньших дозах кислорода возможен синтез ферритов.)

Из конструктивных усовершенствований стандартного аппарата важнее всего — оборудование его распыливающими устройствами, особенно разнообразными форсунками для введения карбонилей в жидком виде. Туман карбонила забрасывается гораздо дальше, чем при подаче пара из испарителя, поэтому реакционный объем используется равномернее и порошки получаются более однородными. Кроме того, отказ от предварительного испарения карбонила избавляет технолога от неприятностей, вызываемых медленным, но неизбежным зарастанием металлом греющих поверхностей испарителя. Еще полезнее аппараты с форсунками для разложения смесей карбонилей: смешение жидкостей в заданных пропорциях несравненно легче и проще, чем смешение паров. Вероятно, применение форсунок было бы удобно и для разложения твердых карбони-

(лов таких, как Co_2CO_8 , $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$: их можно плавить под давлением окиси углерода (во избежание преждевременного разложения), и этим же давлением через сопла впрыскивать горячий расплав в объем разложителя.

Все же полые трубчатые разложители, как ни привлекательны они своей простотой, страдают многими недостатками. Главные из них—низкая удельная производительность (из-за плохой теплопередачи в газе) и трудная управляемость. Последнее обусловлено неодинаковостью условий в разных участках зоны образования металла из пара и, конечно, высокой чувствительностью процессов образования новой фазы и к изменению условий.

Поэтому тенденции последних лет двояки.

Если хотят получить тонкие и почти монодисперсные частицы кристаллизацией из пара — добиваются протекания первых стадий процесса в узком диапазоне условий, а для этого разлагают пары карбониллов почти мгновенным смешением с большим объемом горячего инертного газа и затем закалывают возникший аэрозоль разбавлением и охлаждением. Схема аппарата, успешно использованного для этих целей, показана на рис. 7. Дополнительные возможности на этом пути создает применение ультразвука, при определенном режиме препятствующего коагуляции малых частиц (рис. 8).

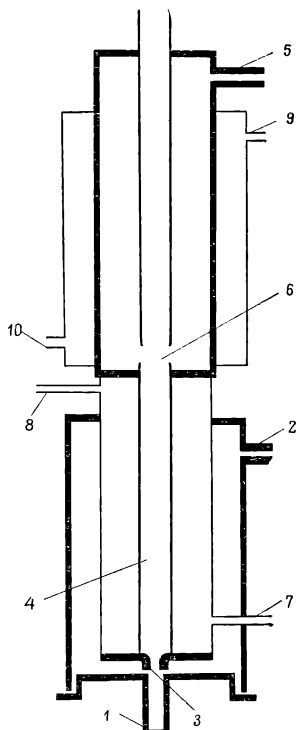


Рис. 7. Аппарат для получения высокодисперсных карбонильных металлов: 1 — ввод паров карбонила; 2 — ввод горячего газа, теплоносителя; 3 — зона смешения карбонила с горячим газом; 4 — реакционное пространство; 5 — ввод холодного газа - разбавителя; 6 — зона смешения аэрозоля с разбавителем; 7, 8 — ввод и вывод теплоносителя для нагрева реакционного пространства; 9, 10 — ввод и вывод хладагента для охлаждения аэрозоля.

Если же добиваются высокой производительности, то прибегают к гетерогенному разложению карбонила на уже готовых нагретых частицах порошка металла. Интересна схема аппарата (рис. 9), в котором разложение ведут на предварительно нагретых тонких частицах металла, вводимых в ненагреваемую реакционную камеру вместе с паром кар-

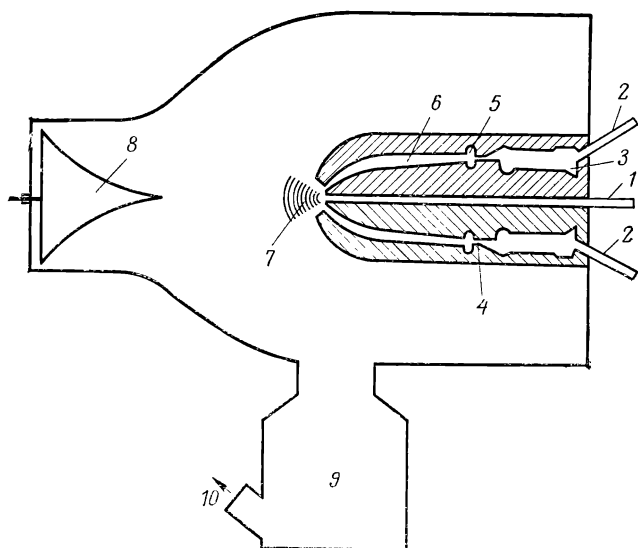


Рис. 8. Аппарат для получения высокодисперсных металлов разложением карбонил в ультразвуковом сопле: 1 — водоохлаждаемый ввод паров карбонила; 2 — ввод горячего азота; 3 — кольцевая газораспределительная камера; 4 — кольцевая щель; 5 — резонаторы; 6 — волновод (в виде полости, ограниченной двумя параболическими поверхностями); 7 — зона разложения; 8 — отражатель, предотвращающий образование стоячих волн; 9 — сборник продукта; 10 — выход газов.

бонила. При этом частицы, выросшие до требуемого размера, непрерывно выделяют классификацией в газовом потоке. Легко видеть, что принцип этого аппарата заимствован у разложителя для получения никелевой дробы (ср. рис. 5).

Возможность широко варьировать размеры, форму и строение карбонильных порошков открыла им многочис-

ленные применения и прежде всего в металлокерамических производствах. Так, из карбонильного никеля готовят высокопористые электроды, с применением которых связаны два капитальных современных достижения в области химических источников тока — никель-кадмиевые аккумуляторы и водороднокислородные топливные элементы. Здесь только карбонильный никель (именно «легкие» порошки и «вата») обеспечивает необходимую высокую пористость пластин (70—90 % и выше). Получены двух- и многослойные электроды (из слоев различной пористости), особенно ценные в газовых топливных элементах, работающих под давлением (к газу обращены тонкопористые, а к электролиту — крупнопористые слои электрода). Порошки со сферическими частицами хороши для изготовления легко регенерируемых никелевых фильтров.

Дисперсный карбонильный никель имеет и не только металлургические применения. Он служит катализатором (еще в 1900-х годах русский промышленник А. Жуков получил суспензии никеля, пропуская пары $\text{Ni}(\text{CO})_4$ в горячее масло, и этот прием был затем разработан в технике гидрогенизации на никеле); растворение карбонильного никеля — благодаря развитию поверхности частиц оно идет быстро и легко — дает высокочистые хи-

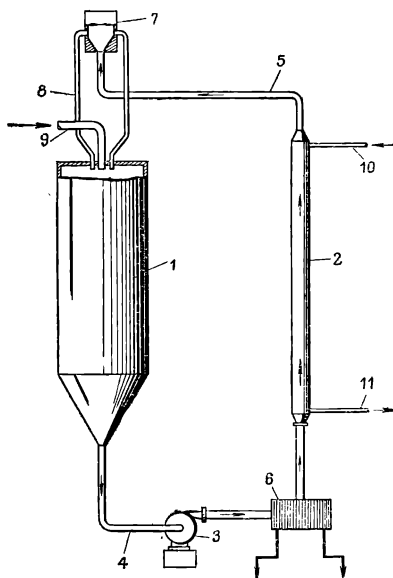


Рис. 9. Аппарат для разложения паров карбонильных металлов на нагретых частицах: 1 — реакционная камера; 2 — нагреватель газовой взвеси; 3 — газодувка для циркуляции газовой взвеси; 4 и 5 — линии циркуляции газовой взвеси; 6 — классификатор для отделения готовой продукции; 7 — распределитель горячих частиц; 8 — трубы для подачи горячей газовой взвеси в реакционную камеру; 9 — труба для подачи паров карбонильного металла; 10 и 11 — ввод и вывод теплоносителя.

мические реактивы; тонкие золи никеля, полученные из $\text{Ni}(\text{CO})_4$, применяют в исследовательских целях.

Важнейшее сегодняшнее применение порошков карбонильного железа — техника слабых токов: луковичная структура препятствует возникновению вихревых токов в частице порошка, поэтому магнитные потери, особенно при высоких частотах, существенно ниже, чем у других материалов. Высокочастотные карбонильные магнитоди-электрики — композиции из карбонильного порошка и изолирующего связующего (полистирола, полиэтилена и др.) претендуют на ведущее положение среди материалов, применяемых для микроминиатюризации радиоаппаратуры.

Ферромагнитные свойства карбонильного железа используются также в порошковой дефектоскопии, в феррографии, в электромагнитных муфтах.

Высокая дисперсность, чистота и сферичность частиц карбонильного железа (после отжига в водороде оно обезуглероживается) пролагают ему путь и в многотоннажные производства порошковой металлургии. Здесь реализуется принцип П. А. Ребиндера: путь к прочности лежит через разрушение. Действительно, малые частицы почти бездефектны, их прочность близка к теоретической прочности идеального твердого тела. Поэтому прессование и спекание малых частиц (конечно, в особых условиях) ведет к изделиям такой прочности, какая недостижима при литье. Вдобавок снижается и количество отходов. Сферические частицы чистейшего железа легко текут и легко смешиваются с другими компонентами порошка, а благодаря малости частиц спекание заготовок идет при 650 вместо 1100 °С. Не нужно быть металлургом, чтобы понять, какую колоссальную экономию дает это снижение температуры. При этом прочность спеченных изделий из карбонильного железа выше, чем из других железных порошков, более крупных и менее чистых. Добавим, что чистое карбонильное железо — просто компонент при выплавке специальных сплавов для ответственных назначений.

Широким металлургическим применениям карбонильного железа пока препятствует его высокая стоимость; однако с созданием крупномасштабных производств по карбонильной переработке железосодержащих никелевых руд это положение, очевидно, изменится: карбонильное железо станет очень дешевым побочным продуктом при получении никеля.

Замечательны порошки карбонильного молибдена и карбонильного вольфрама — они имеют развитую удельную поверхность (почти до $2 \text{ м}^2/\text{г}$) и спекаются на несколько сот градусов ниже, чем порошки этих металлов, полученные восстановлением и иными путями. Это дает не только экономию при спекании, но и материалы, которых раньше не было. Например, высокопористый карбонильный вольфрам применен в США в качестве ионизатора в ракетных двигателях. В таких двигателях реактивная струя — это разогнанный электрическим полем поток ионов цезия. Они образуются при соударении атомов цезия с накалившимся вольфрамом (вольфрам применяют вследствие его жаростойкости и высокой работы выхода электрона).

Карбонильным методом получают порошки не только чистых металлов, но и их сплавов. Для этого достаточно использовать смесь карбониллов. Легче всего получать железо-никелевые порошки, в особенности для магнитных материалов, но в принципе возможно создание самых разных составов. Так, в опытном порядке в СССР получены порошки супермаллоидного состава (FeNi_3 с несколькими процентами молибдена) для магнитных сердечников, порошки, близкие по составу к нержавеющей сталям, а при введении в процесс других металлоорганических соединений — и неизвестные ранее железо-алюминиевые порошки (совместным разложением карбонила железа и триизобутилалюминия).

Наибольшее разнообразие применяемых металлов, типов аппаратуры и технологий — равно как и применений — открывается при переходе к нанесению покрытий и получению различных сплавов, композиций, полуфабрикатов и изделий через карбонилы и карбонильные соединения. Здесь используются или могут быть использованы практически все разлагающиеся карбонильные соединения, если они сколько-нибудь летучи или растворимы.

Для получения карбонильных покрытий вполне пригодны описанные выше способы гетерогенного разложения карбониллов для получения карбонильных металлов, как таковых. Но техника металлизации через карбонилы создала и свой собственный богатый арсенал способов и аппаратов. Выбор аппаратного оформления диктуется прежде всего характером покрываемых поверхностей. Например, при нанесении покрытий на проволоки, нити, ленты, прутки, полосы металлизированный бесконечный предмет

непрерывно протягивают через реакционную камеру. Напротив, штучные изделия — если невозможно применение конвейерной ленты — покрывают в периодически действующих аппаратах. Способы герметизации в обоих случаях, конечно, различны. Различны и способы нагрева покрываемых поверхностей: массивные металлические детали греют индукционными токами, металлические проволоки и ленты — пропусканием электрического тока, небольшие (особенно неметаллические) поверхности — инфракрасными лампами. Часто используют собственное тепло предмета: например, расплавленное стекло выдавливают через фильеры в камеру с паром карбонила никеля и получают никелированные стеклянные нити.

Предложено много вариантов «каталитических» процессов металлизации. Так, добавка к пару карбонила никеля влажного сероводорода с примесью кислорода позволяет вести осаждение никеля даже при комнатной температуре, т. е. никелировать совсем нестойкие к нагреву материалы.

Интересны многослойные покрытия, получаемые чередованием подаваемых на разложение карбониллов, а также покрытия сплавами — при совместном разложении двух и более карбониллов. Состав покрытия часто усложняют (или он сам усложняется) и вследствие побочных реакций, особенно образования карбидов, и благодаря специально вводимым добавкам (например, кремнийорганическим или борорганическим).

Применения карбонильных покрытий захватывают множество областей, начиная с космической техники (молибденовые и вольфрам-карбидные защитные слои для сопел ракет) и кончая елочными украшениями — блестящими золотисто-серебряными стеклянными шариками ($\text{Ni}(\text{CO})_4 + \text{NO} + \text{H}_2\text{S}$). Вольфрамовые нити, покрытые рением из $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, по-видимому, — наилучший материал для подогревателей катодов электронных ламп. Карбонильные железо-никелевые пленки, в зависимости от состава и термообработки, могут служить либо в элементах памяти вычислительных машин (магнитномягкие сплавы), либо для магнитной записи (магнитножесткие сплавы, лучше даже не железо-никелевые, а железо-никель-кобальтовые). Покрытые вольфрамом алмазы прочно удерживаются в оправке алмазного инструмента, сохраняясь в несколько раз дольше, чем обычные неметаллизированные. Уже приобрела практическое значение антикоррозионная защита ядерного

горючего с помощью карбонильных никелевых покрытий. Покрытия и фольги, недавно полученные из карбонила технеция, наверняка будут интересны для ядерной физики. Покрывая никелем в кипящем слое растворимые в воде порошки (поваренную соль, селитру) и затем удаляя эту основу, получили «никелевую шелуху» — новый материал для приготовления высокопористых спеков, в особенности для электродов аккумуляторов. Подобные примеры можно приводить и далее.

Отдельного рассмотрения заслуживает очень общая возможность получения через карбонилы так называемых композитных материалов — сложных многофазных систем, разные составные части которых выполняют различные назначения.

Так, металлизирова прочные, тугоплавкие частицы и волокна, получают дисперсно-упрочненные сплавы, построенные по принципу железобетона: прочные частицы служат «арматурой», а покрывающий их металл — связкой. В тех случаях, когда удастся решить трудную задачу прочного соединения металлических и неметаллических составляющих, получаются конструкционные материалы с уникальными механическими свойствами. Однако композитные материалы могут иметь и иные назначения. В частности, одним из наиболее перспективных видов ядерного горючего считают «гранулированные делящиеся материалы», состоящие из металлизированных зерен радиоактивного топлива. Функции покрытия не исчерпываются при этом радиационной и антикоррозионной защитой: оно, кроме того, должно удерживать продукты деления, упрощать технологию изготовления тепловыделяющих элементов. Могут быть полезными и многослойные покрытия зерен ядерного горючего.

Для металлизации дисперсных материалов применимы уже упомянутые приемы разложения карбониллов на порошках. Кроме того, заслуживает внимания запатентованный ИНКО способ жидкофазной металлизаций мелких частиц, предназначенный для применения в комплексе карбонильного производства. Отличительная особенность процесса — ведение разложения при повышенном давлении (около 30 атм), что избавляет от затрат на компрессию окиси углерода, возвращаемой на карбонилирование. В аппарате для металлизации (рис. 10) суспензия частиц в жидком карбониле никеля или железа циркулирует между

камерой металлизации и нагревателем. Давление и температура в реакционной камере таковы, что разложение карбонила происходит на взвешенных частицах при мгновенных местных снижениях давления, вызываемых работой мешалки.

Разложение карбониллов — метод получения не только материалов, но и полуфабрикатов, и элементов конструкций, и даже готовых изделий.

Одним из многих возможных примеров может служить процесс непрерывного получения металлической ленты (рис. 11): на бесконечную стальную основу перед отложением на ней металла наносят тонкий слой стеарата алюминия; это обеспечивает легкость отделения полученной ленты от основы. Упомянем также разработанный в СССР способ получения бесшовных никелевых трубок для радиотехнических деталей. Процесс полностью автоматизирован; он включает в себя нанесение слоя никеля на нагреваемый ток стальной стержень, обжимку стержня на валках при выводе его из реакционной камеры и «сдергивание» трубки со стержня.

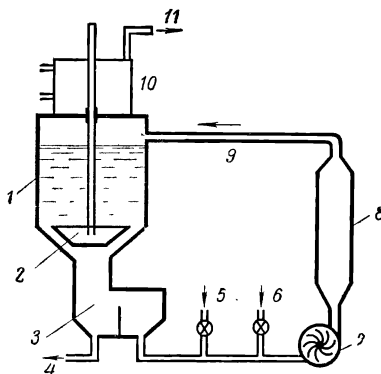


Рис. 10. Аппарат для металлизации дисперсных материалов в жидкой фазе:

1 — камера разложения; 2 — мешалка; 3 — классификатор твердых частиц; 4 — вывод продукта; 5 — подача твердых частиц, подлежащих покрытию; 6 — подача карбонила; 7 — циркуляционный насос; 8 — нагреватель суспензии; 9 — труба для эжекции суспензии в камеру разложения; 10 — обратный холодильник; 11 — вывод окиси углерода.

Выделяя карбонильные металлы из газовой фазы, можно заполнять пустоты в порах, например, при пропайвании сварных швов в замкнутых емкостях или при изготовлении компактных металлических изделий из порошков без прессования: заготовку изделия формуют из порошка, «пропитывают» паром карбонила и нагревают.

Металлами из карбониллов можно соединять детали изделия, например, цоколь и баллон электронной лампы,

куски графитовых трубопроводов и заглушки на графитовых оболочках тепловыделяющих элементов в атомной технике.

В некоторых случаях карбонильная технология «спаивания» кажется незаменимой. Таков процесс заделки краев тканей из металлических или графитовых нитей при из-

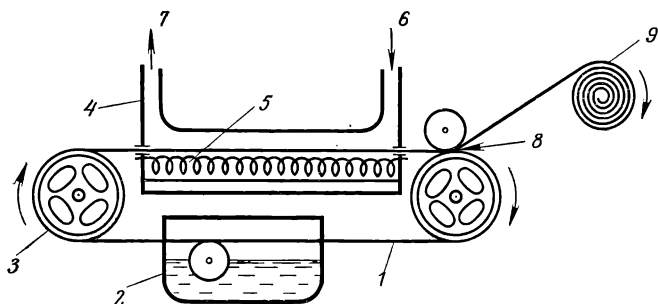


Рис. 11. Аппарат для непрерывного получения металлической ленты карбонильным методом:

1 — бесконечная стальная лента, основа для отложения металла; 2 — устройство для нанесения на основу стеарата алюминия; 3 — шкив; 4 — камера разложения; 5 — нагреватель; 6 и 7 — подача паров карбонила и вывод парогазовой смеси; 8 — нож для отделения осажденного металла; 9 — рулон готовой ленты.

готовлении парашютов для возвращаемых на землю ракет и спутников. Контактная сварка тонких металлических нитей невозможна — они сгорают, графитовые же нити вообще не поддаются сварке. Спаивание же никелем — путем местного разложения карбонила никеля на соединяемых участках (их греют током) — решает задачу.

Ожидают, что в недалеком будущем приобретет большое значение метод изготовления элементов полупроводниковых приборов с контактами германия или кремния с вольфрамом или молибденом: недавно разработан процесс, обеспечивающий надежность контакта.

Наконец, упомянем о ряде процессов «газофазного формирования» готовых изделий, например типографских форм. Сущность этих процессов — в разложении карбонила на отделяемой от получающегося изделия матрице.

ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Восьмидесятилетний путь, пройденный карбонильной металлургией, далеко не закончен. Ныне уже вполне отчетливо определились два главных направления ее развития — извлечение и очистка металлов и получение особых форм металлов и металлосодержащих материалов.

Можно говорить соответственно о «добывающей карбонильной металлургии» и о «карбонильном материаловедении».

Эти два направления карбонильной металлургии тесно связаны, и их не следует противопоставлять друг другу. Более того, существуют интересные возможности создания комплексных схем, в которых технология карбонильной переработки руд или металлургических полупродуктов и технология получения карбонильных материалов взаимосогласованы. (Первый шаг в этом направлении уже сделан: на заводе в Коппер-Клифф кубовый продукт ректификации сырого карбонила никеля используется для получения железо-никелевых порошков). Тем не менее у каждого из направлений есть свои собственные проблемы.

Генеральная проблема добывающей карбонильной металлургии — создание новых процессов извлечения металлов из руд (и вторичного сырья) через карбонилы. Выразимся определеннее: речь идет не о приспособлении карбонил-процесса к уже существующим в металлургии схемам извлечения металлов, как было до сих пор, а именно о принципиально новых химико-металлургических производствах, процесс обработки руды в которых сразу начинается как подготовка к карбонилированию.

При таком подходе сами собой возникают две взаимосвязанные группы задач. Во-первых, создание из природного сырья материалов, специально предназначенных для карбонилирования, и, во-вторых, изыскание таких условий карбонилирования, при которых процесс был бы достаточно интенсивным для практического применения.

Идеальный материал для карбонил-процесса должен легко получаться из руды (или вторичного сырья), давать целевой карбонил (или карбонилы) с высокой скоростью и со стопроцентным выходом, давать остаток от карбонилирования, удобный для переработки (карбонильными или иными способами), и не должен вступать в паразитные побочные реакции. Сегодня мы далеки от этого идеала — уже по одному тому, что он лишь недавно обрисовался. Пока еще нельзя даже сказать, для каких металлов этот идеал (почти) достигим, а для каких — нет. Ближайшие усилия сосредоточиваются, естественно, около никеля.

В случае «сухого» карбонилирования никельсодержащих материалов можно наметить несколько путей воздействия на материал, повышающих скорость процесса:

- повышение удельной поверхности за счет разрыхления структуры (образование окислов или сульфидов по границам зерен);

- повышение дефектности структуры металлических фаз; создание напряжений по границам зерен;

- повышение концентрации точечных дефектов в объеме металлических фаз;

- фиксация метастабильных структур и структур эвтектического характера с большой поверхностью и теснотой контактов взаимодействующих фаз;

- удаление или связывание мешающих примесей;

- введение катализаторов;

- использование внутреннего магнетохимического эффекта (повышение реакционной способности в области магнитных превращений).

К этому присоединяется возможность дополнительных (нетепловых) воздействий непосредственно на реакции карбонилирования.

Например, карбонилирование некоторых малоактивных никелевых материалов в кипящем слое (при атмосферном давлении) может быть ускорено на два порядка введением

в кипящий слой абразивных частиц, оказывающих на реакцию механохимическое воздействие. Мало того, на основе такого механохимического эффекта оказался возможным даже прямой синтез Mo(CO)_6 при атмосферном давлении. Установлена также высокая эффективность некоторых радиационных воздействий: электронная бомбардировка может поднять скорость прямого карбонилирования никеля в несколько десятков раз.

Несомненно, что комбинирование различных способов активации металла и нетепловых воздействий обещает значительную интенсификацию процессов карбонилирования и благоприятствует переработке сырых, почти не обогащенных металлосодержащих материалов.

Ныне эти пути воздействия еще практически не используются (за исключением каталитических).

Нет нужды разъяснять, сколько интересного для исследователей в области физики и химии твердого тела, поверхностных явлений, топохимии, катализа, радиационной химии, магнетохимии возникает при разработке только этих проблем синтеза карбониллов металлов.

Другая сторона этого же дела относится к расчету и конструированию оптимальных реакторов для карбонилирования. Задачи, связанные с организацией непрерывного карбонилирования, с утилизацией тепла реакции, равно как и с математическим моделированием реакторов, в которых состояние твердого материала существенно нестационарно, представляют интересное поле деятельности для специалистов в области процессов и аппаратов химической технологии.

Достигнутый уже сегодня уровень химической и металлургической техники позволяет думать, что в течение ближайших 10—15 лет на основе карбонильной технологии возникнут непрерывно действующие металлургические заводы-автоматы, где не будет изнурительного труда «людей огненных профессий». Мощные реакторы карбонилирования будут представлять собой химико-энергетические агрегаты, утилизирующие большую часть выделяющегося тепла; поэтому к безреагентности производства добавится и его низкая энергоемкость. Прежде всего такие заводы будут созданы для комплексной переработки никелевых руд с получением всех трех металлов группы железа. Возможны такие производства и в металлургии молибдена и воль-

фрама. В дальнейшем же речь может идти не только об этих металлах: сочетания элементоорганической и металлургической (например, автоклавной, экстракционной) технологии, пока едва-едва намечающиеся, должны породить и совершенно неожиданные пути получения многих переходных металлов через карбонильные соединения. Но о них еще можно только фантазировать.

Обратимся теперь к карбонильному материаловедению. Генеральная проблема здесь — получение материалов с заданными свойствами. Вообще проблема эта не нова (хотя и далека от разрешения), но в карбонильной технологии она тоже поставлена лишь недавно, и сегодня возможны только некоторые общие соображения.

Одно из важнейших «свойств», в котором сегодня нуждаются металлы — высокая чистота. Разложение карбониллов может давать металлы рекордной чистоты. Так, именно чистота создает особые области применений компактного карбонильному никелю. Для других металлов возникает проблема подавления побочных реакций, если порождаемые ими примеси углерода и кислорода нежелательны. Возможны разные пути решения задачи: снижение давления процесса с соответствующим снижением температуры; подбор компонентов газовой фазы, подавляющих побочные реакции; использование не только собственно карбониллов металлов, но их производных; сочетание чисто термического разложения с восстановительным разложением (в особенности в случае карбонилгалогенидов).

С другой стороны, упомянутая проблема подводит к следующему соображению общего порядка. Одно из преимуществ карбонильной технологии, пока недостаточно используемое и даже недостаточно осознанное, заключается в особых возможностях управления свойствами образующегося металла. Дело в том, что здесь можно воздействовать на металл буквально *in statu nascendi*, т. е. в ходе возникновения и роста новой фазы. Вдобавок условия процесса (умеренные температуры и давления) таковы, что введение в игру новых факторов, например, радиации, ультразвука, наложения электрического или магнитного поля, добавки активных веществ, не представляет существенных технических препятствий. Еще важнее то, что в этой же области условий доступный диапазон скоростей выделения металла весьма широк, и потому соот-

ношение скорости основного процесса и интенсивности дополнительного воздействия может быть почти любым. Здесь — непочатый край еще нетронутых способов очень тонкой, ювелирной, регулировки свойств и состава получаемых металлов. Упомянувшееся ранее наблюдение о приобретении карбонильным никелем луковичной структуры при малой добавке $\text{Fe}(\text{CO})_5$ дает лишь намек на гибкость и разнообразие таких приемов.

Другое обещающее направление здесь — получение сложных сплавов и композиций. В этих целях уже начали применять разложение смесей карбониллов друг с другом и с иными металлорганическими соединениями*. Карбонильные пермаллои (магнитные сплавы типа FeNi_3) в виде порошков неоднократно описывали в литературе; недавно создана техника получения и пленок пермаллоидного состава. Гораздо интереснее перспективы использования не смесей различных карбониллов, а карбонильных соединений, непосредственно содержащих в своем составе требуемые элементы, — гетерокарбониллов и элементарганических производных карбониллов металлов. Разложение таких соединений — путь получения составов, компоненты которых трудно или даже невозможно совместить друг с другом плавлением. При этом достигается неправдоподобно высокая равномерность смешения компонентов. Больше того, мыслимо сразу подбирать (или специально синтезировать!) соединения не только с требуемым соотношением атомов различных компонентов в молекуле, но, может быть, даже и с их взаимным расположением.

Разумеется, речь идет не только о конструкционных материалах в узком смысле этого слова. Все сказанное относится и к таким, например, материалам, как катализаторы: разложение карбонильных соединений делает возможным и получение нанесенных металлических (и полупроводниковых) катализаторов и их поверхностное модифицирование, влияющее на активность и селективность. Тонкие пленки, в том числе пленки сложной структуры — островковые, многослойные, ориентированные (эпитаксиальные) — другая категория материалов, для которой методы карбонильной металлургии должны дать много важного. В частности, и здесь мыслимо поверхностное модифицирование —

* Закономерно перерастание «карбонильного» материаловедения в «металлорганическое».

для управления электрофизическими и оптическими свойствами.

Дополнительные возможности может дать применение активных подложек, взаимодействующих с наносимым металлом или соединением.

Материалы совершенно новых типов могут быть созданы разложением карбониллов в ходе полимеризации органических полимеров. Так, уже получены жидкие ферромагнетики, повышающие свою вязкость и даже отвердевающие в достаточно сильном магнитном поле. Другие металлополимеры в магнитном поле меняют прозрачность в видимой и инфракрасной области.

Стоит отметить, что разложение карбонильных соединений не обязательно требует перевода их в пар, — в принципе можно пользоваться и растворами или подвергать разложению взвешенные в газе жидкие или твердые частицы. Поэтому карбонильное материаловедение способно принять на вооружение и многие нелетучие вещества.

Сегодня все эти возможности не только почти не реализуются, но и почти не изучены. Между тем здесь интереснейшее поле деятельности для тех, кто занят и химией нетепловых воздействий, и химией твердого тела, и химией поверхностей, и учением об аэрозолях.

Но может быть всего богаче «химия кластеров» — едва народившаяся, но быстрорастущая ветвь науки.

Выше мы определили кластер как группу взаимодействующих частиц, число которых, вообще говоря, может быть переменным. Добавим к этому — и не вполне определенным: где-то в интервале между 2 и 10^3 . Можно поэтому сказать, что химия кластеров имеет дело с веществами (состояниями и превращениями), лежащими на границе между гетерогенными и гомогенными системами. С карбонилами связаны все известные типы металлических кластеров: если в многоядерных карбонилах кластер химически стабилизирован лигандами — группами CO, то в сплавах и композициях, образующихся при разложении карбониллов, естественно, возникновение кластеров, внедренных в твердую среду, которая и обеспечивает их устойчивость; наконец, разложение карбониллов в объеме дает «свободные» (нестабилизированные) кластеры. Росту таких кластеров, т. е. превращению отдельных молекул карбонила в части-

цы металла, состоящие из тысяч и миллионов атомов, должны отвечать переходные состояния с различной степенью устойчивости кластера и различной степенью упорядоченности атомов в нем. И химия и материаловедение найдут здесь много нового и неожиданного.

Итак, карбонильная металлургия открывает перед материаловедением богатство перспектив, которое пока трудно представить. Одна из главных сегодняшних тенденций в создании новых материалов — переход к сложным композициям типа биологических тканей, где разные составляющие выполняют разные функции. Карбонильные процессы как нельзя лучше соответствуют этой тенденции.

Применяя, например, карбонильные покрытия дисперсных частиц или волокон, разложение смесей и смешанных карбонильных соединений, чередуя изменение состава газовой фазы и дополнительные воздействия можно будет строить различнейшие полифункциональные композиции — и в виде материалов, и в виде готовых элементов и деталей конструкций; так сказать, и ткани и целые органы, которые удовлетворят запросы самых требовательных конструкторов, в том числе и еще только возникающие и даже пока не возникшие.

В заключение необходимо несколько слов иной тональности. Автор не хотел бы выдавать желаемое за действительное и представлять будущее карбонильной металлургии безмятежно розовым. Сегодня усилия, направляемые у нас на развитие этой отрасли науки и техники, отнюдь не адекватны ее важности. Значительная часть процессов, о которых шла речь, существует не в виде промышленных производств, а в виде разработок или даже только патентных предложений. Воплощение их в жизнь и тем более выявление новых перспектив требуют согласованной работы специалистов разного профиля и прежде всего упрочения теоретической базы карбонильной металлургии.

История техники учит, что технологии возникают и развиваются или как приложение науки, или как инженерное искусство. Успехи карбонильной металлургии будут определяться тем, в какой мере она сумеет приблизиться к первому пути. В последнее время это осознано и в СССР, и за рубежом, поэтому, при всех оговорках, перспективы своеобразной технологии, которой посвящена эта работа, вполне благоприятны.

Стало уже общим местом утверждение, что наиболее обещающими и плодотворными являются области, лежащие на «стыках» наук и технологий. Карбонил-процесс возник и остается на стыке химии и металлургии, на стыке химической и металлургической технологии. И этот двойной слой питательной почвы может и должен приносить все более удивительные урожаи.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Ниже собраны фактические данные о карбонильных соединениях металлов и карбонильных металлах, которые должны позволить читателю самостоятельно судить об объектах и границах сегодняшней карбонильной металлургии.

В табл. 1 помещены сведения обо всех карбонилах металлов, описанных в научной литературе. (В патентной литературе сообщается об открытии карбониллов титана, циркония и гафния; эти сообщения до сих пор не подтверждены.) В виде производных известны также карбонилы палладия, меди, серебра, золота, ниобия, тантала, титана. Весьма вероятно получение в первую очередь карбониллов именно тех металлов, для которых уже синтезированы карбонильные производные. Следует ожидать также открытия новых многоядерных карбониллов металлов, одно- и двуядерные карбонилы которых известны. Наконец, представляется возможным и синтез карбониллов редкоземельных элементов и актиноидов.

В табл. 2 приведены немногие примеры карбонильных соединений металлов, представляющих потенциальный интерес для карбонильной металлургии,— гетерокарбониллов металлов и ряда производных карбониллов металлов.

Общее число производных карбониллов металлов превышает 10^4 и продолжает быстро возрастать. Из таблицы видно, в частности, что существует много карбонильных соединений, содержащих в своем составе два и более металла, а также переходные и непереходные элементы.

Таблица 1

Карбонилы металлов

Формула	Год откры- тия	Цвет	Температура плавления, °C	Плотность, г/см ³	Летучесть	Растворимость в углекислородах
Ni(CO) ₄ Co ₂ (CO) ₈	1890 1908	Бесцветный Оранжевый	-17,1 51 (разл.)	1,31 1,73	Н. т. кип. 42,5 °C Давл. пара 0,09 мм при 15 °C	Неограниченная Хорошая
Co ₄ (CO) ₁₂ Co ₆ (CO) ₁₆	1910 1967	Черный Черный	100 (разл.) -20	1,8 1,47	Возг. при 30 °C, 3 мм Н. т. кип. 104 °C	Низкая Оч. низкая
Fe(CO) ₅ Fe ₂ (CO) ₉	1891— 1905	Коричнево-желтый Оранжевый	100	2,08		Неограниченная Оч. низкая
Fe ₃ (CO) ₁₂ Rh ₂ (CO) ₈ Rh ₄ (CO) ₁₂	1906 1943 1943	Черно-зеленый Оранжевый Темно-красный	140 (разл.) 76 (разл.) 150 (разл.)	2,0	Возг. при 60 °C, 0,1 мм	Умеренная Умеренная Низкая
Rh ₆ (CO) ₁₆ Ru(CO) ₅	1943 1936	Черный Бесцветный	220 (разл.) -22	2,87	Давл. пара 50 мм при 18 °C	Низкая
Ru ₃ (CO) ₁₂ Ru ₆ (CO) ₁₈ [Pt(CO) ₂] _x (x ≈ 5)	1936 1967 1965	Оранжево-красный Темно-красный Вишневый	150 (разл.)	3,55		Высокая Умеренная Умеренная
Ir(CO) ₄] _x Ir ₄ (CO) ₁₂ Ir ₆ (CO) ₁₆ Os(CO) ₅	1943 1943 1970 1943	Желто-зеленый Канареечно-желтый Красный Бесцветный	210 (разл.) Ок. —15		Давл. пара 4,5 мм при 20 °C	Оч. низкая Низкая
Os ₂ (CO) ₉	1970	Оранжево-желтый	64—67 (разл.)			

Продолжение

Формула	Год открытия	Цвет	Температура плавления, °C	Плотность, г/см ³	Летучесть	Растворимость в углеводородах
Os ₃ (CO) ₁₂	1943— 1961	Желто-оранжевый	224	1,81	Давл. пара 21 мм при 140°С	Хорошая
Mn ₂ (CO) ₁₀	1951	Желтый	151	2,08	Возг. при 40°С, 0,01 мм	≥5%
Tc ₂ (CO) ₁₀	1961	Бесцветный	160	2,78	Давл. пара 7,4 мм при 150°С	Умеренная
Tc ₃ (CO) ₁₂	1962	Коричневый		1,77	Возг. при 100°С, 0,1 мм	
Re ₂ (CO) ₁₀	1941	Бесцветный	170	1,96	Давл. пара 59 мм при 60°С	
[Re(CO) ₄] _x	1965	Бесцветный	130 (разл.)	2,65	Давл. пара 43 мм при 100°С	Ок. 1%
Cr(CO) ₆	1926	Бесцветный	150	2,65	Давл. пара 236 мм при 150°С	Ок. 1%
Mo(CO) ₆	1910	Бесцветный	Ок. 170		Возг. при 40°С, 15 мм	Ок. 2%
W(CO) ₆	1928	Бесцветный	Ок. 70 (разл.)			
V(CO) ₆	1959	Сине-зеленый				

Некоторые карбонильные соединения металлов


Формула	Цвет	Т. пл., °С	Летучесть	Растворимость в органических растворителях
$\text{CoMn}(\text{CO})_9$ $\text{CoRe}(\text{CO})_9$ $\text{RuMn}_2(\text{CO})_{14}$ $\text{Rh}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}$ $\text{FeMnRe}(\text{CO})_{14}$ $\text{Co}(\text{CO})_2\text{NO}$ $\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCo}_3(\text{CO})_9$ $(\text{CH}_3)_2\text{NBFe}(\text{CO})_4$ $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_5\text{H}_4\text{Rh}(\text{CO})_2$ $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ $[\text{C}_5\text{H}_5\text{PtCO}]_2$ $\text{C}_5\text{H}_5\text{PtCOI}$ $\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}$	Оранжевый Оранжево-коричневый Желтый Оранжевый Оранжевый Красный Черно-зеленый Бесцветный Красный Белый Красный Черный Коричневый	45—46 66 150 (разл.) —1 —25 Жидкость 39—40 103 (разл.) 55 (разл.)	Возг. при 70° С, 15 мм Легко возг. в вакууме Возг. при 90° С, 0,001 мм Н. т. кип. 78° С (разл.) Легко возг. Легко перегоняется Возг. при 40° С, 0,1 мм Возг. в СО при 160— —180° С Легко перегоняется в вакууме	Хорошая Хорошая Низкая Неограниченная Хорошая Хорошая Хорошая Хорошая Хорошая Хорошая Хорошая Умеренная Растворим в тет- рагидрофураме
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Ir}(\text{CO})_2$ $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ $\text{HMn}(\text{CO})_5$ $\text{Ti}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_3$ $\text{U}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_4$ $\text{AgC}_3\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$	Золотисто-желтый Бесцветный Бесцветный Черно-красный Ярко-оранжевый Серовато-желтый	Жидкость 95—98 —25 170—180 (разл.) 180 (разл.) 160 (разл.)	 Н. т. кип. 111° С (разл.)	

Продолжение

Формула	Цвет	Т. пл., °С	Летучесть	Растворимость в органических растворителях
$C_9H_5Tc(CO)_3$ $(C_2H_5)_3NCr(CO)_5$ $(C_6H_5)_2MoW(CO)_6$ $C_5H_5V(CO)_4$ $C_3H_5HgNb(CO)_6$ $(C_2H_5)_2Ti(CO)_2$ $CuClCO$ $AuClCO$	Лимонно-желтый Красный Светло-оранжевый Оранжево-красный Красно-коричневый Белый Бесцветный	5 250 138 60—63 (разл.) 90 (разл.) 60 (разл.) Разл.	Возг. при 60°С Возг. в вакууме Возг. при 20°С, 10 мм Возг. в вакууме при 70°С Возг. при 20°С, 0,05 мм Возг. в вакууме при 50°С Возг. под давл. СО Возг. в точке СО	Хорошая Хорошая Растворим Хорошая Хорошая

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Кальдераццо, Р. Эрколи, Д. Натта. В сб.: «Органические синтезы через карбонилы металлов». М., «Мир», 1970, стр. 11—211.
 2. E. W. Abel, F. G. A. Stone. Chem. Soc. Quart. Revs., 1970, vol. 24, № 4; p. 498—552.
 3. Хилеман. В сб.: «Синтезы неорганических соединений». Под ред. Джолли, т. 1. М., «Мир», 1966, стр. 88—133.
 4. P. E. Queneau, Ch. E. O'Neill, A. Jllis, J. S. Warner. J. of Metals, 1969, vol. 22, N7; p. 35—45.
 5. А. М. Вербловский и др. Тр. института «Гипроникель», 1968, вып. 38, стр. 89—98; 1970, вып. 47—48; стр. 129—140.
 6. C. Dufour-Berte, E. Pasero. Chim. eind., 1967, vol. 49, N4; p. 347—354.
 7. A. R. Poster. Metal Progress, 1966, vol. 89, N1; p. 106—123.
 8. В. Л. Волков, В. Г. Сыркин, И. С. Толмасский. Карбонильное железо. М., «Металлургия», 1969.
 9. А. Я. Кипнис, Н. Ф. Михайлова, Г. Р. Певзнер. Карбонильный способ получения никеля. М., Цветметинформация, 1972.
 10. Осаждение из газовой фазы. Сб. под ред. К. Пауэлла, Дж. Оксли, Дж. Блочера. Пер. с англ. Атомиздат. М., 1970.
 11. Е. А. Нечипоренко, В. М. Криворучко, В. В. Сагалович. В сб.: «Жаростойкие и теплостойкие покрытия». «Наука», Л., 1969, стр. 295.
 12. В. Г. Сыркин. Химия и технология карбонильных материалов. М., «Химия», 1972.
-



СОДЕРЖАНИЕ

Происхождение	3
Современное состояние. Теория	6
1. Синтез карбониллов металлов	6
2. Разложение карбониллов металлов	16
Современное состояние. Технология	24
1. Общие сведения	24
2. Получение карбониллов металлов из сырых материалов	26
3. Получение и применение карбонильных металлов	34
Проблемы и перспективы	48
Приложение	56
Литература	61

Александр Яковлевич КИПНИС
КАРБОНИЛЬНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Редактор В. Поздышев
Обложка В. Пантелеева
Художественный редактор В. Конюхов
Технический редактор А. Красавина
Корректор Л. Васильева

А01976 Сдано в набор 1/XI 1972 г. Подписано к печати 22/XII 1972 г.
Формат бумаги 84×108¹/₃₂ Бумага типографская № 3 Бум. л. 1
Печ. л. 2 Условн. печ. л. 3,36 Уч.-изд. л. 3,07 Тираж 55 050 Заказ 2096
Цена 10 коп.

Издательство «Знание». Москва, Центр, Новая пл., д. 3/4.
Чеховский полиграфический комбинат «Союзполиграфпрома»
при Государственном комитете Совета Министров СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли
г. Чехов, Московской области

УВАЖАЕМЫЙ ТОВАРИЩ!

Брошюры нашей серии пропагандируют химические знания среди всех, кто интересуется химией. Они рассказывают об актуальных проблемах химической науки и химического производства, дают читателю самую новую научную информацию в популярном изложении.

Авторы брошюр — крупнейшие ученые и специалисты.

В 1973 году подписчики получают 12 номеров.

Среди них: Торопцев В. С., Леонов А. Л. КИБЕРНЕТИКА В ХИМИИ.

Брошюра предназначена для широкого круга читателей, желающих познакомиться с основами новой научной дисциплины — химической кибернетики. В брошюре рассматриваются место химии в системе народного хозяйства и химическая промышленность как объект управления.

Дерягин Б. В., Федосеев Д. В. СИНТЕЗ АЛМАЗА ИЗ ГАЗА.

В брошюре излагается способ синтеза алмаза из углеродсодержащих газов на поверхности алмазных кристаллов в тех условиях, когда алмаз метастабилен. Теоретические основы этого процесса базируются на теории поверхностных явлений, широко развиваемой Б. В. Дерягиным, его сотрудниками и учениками. Отдельно рассматривается синтез алмазных пленок, нитевидных кристаллов и высокодисперсных порошков.

Брошюра написана языком, доступным самым широким кругам читателей, интересующихся химией.

Сакодынский К. И. СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ХРОМАТОГРАФИИ.

В брошюре рассмотрены особенности хроматографии, ставшей одним из основных методов разделения и анализа химических систем. Показано многообразие вариантов и приемов хроматографических методов, позволяющих осуществлять разделение простых газов и сложнейших природных соединений. Рассмотрено применение хроматографии в качестве способа экспресс-анализа для создания автоматизированных систем управления химическими процессами.

Брошюра предназначена для самых широких кругов специалистов, интересующихся проблемами аналитической химии.

Вольфович С. И. ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПРОИЗВОДСТВА КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ И СЛОЖНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ.

В брошюре рассмотрены вопросы, связанные с химизацией народного хозяйства. Как известно, сельское хозяйство нашей страны широко использует достижения современной химии. Что может предложить сегодня химия труженикам полей? — Вот на какой вопрос отвечает автор брошюры академик С. И. Вольфович.

Брошюра предназначена для самых широких кругов читателей, интересующихся вопросами земледелия.

10 коп.

Индекс 70074