

Л. Г. ФЕДУЛОВА, С. Е. ОРЕХОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ КАРБОНИЛОВ КОБАЛЬТА В КАРБОНИЛЕ НИКЕЛЯ И В РАСТВОРЕ КАРБОНИЛОВ НИКЕЛЯ И ЖЕЛЕЗА

Термодинамическое изучение двойных карбонильных систем $\text{Ni}(\text{CO})_4\text{—Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ni}(\text{CO})_4\text{—Co}_2(\text{CO})_8$ и $\text{Fe}(\text{CO})_5\text{—Co}_2(\text{CO})_8$ (1—4) дало возможность рассматривать карбонилы металлов как соединения, вступающие в химическое взаимодействие между собой. В связи с этим следует расширить изучение карбонильных систем.

В данной статье приводится экспериментальный материал по изучению двойной системы $\text{Ni}(\text{CO})_4\text{—Co}_4(\text{CO})_{12}$ и тройной системы $\text{Ni}(\text{CO})_4\text{—Fe}(\text{CO})_5\text{—Co}_4(\text{CO})_{12}$. Сведения по этим системам в литературе отсутствуют. Данные по давлению пара и растворимости карбонил кобальта важны не только в теоретическом, но и в практическом отношении. Например, они могут быть использованы для очистки карбонильных смесей.

Измерение давления пара над смесью и раствором проводилось тензиметрическим методом с мембранным нульманометром [1] на установке, описанной ранее [2], с использованием манометра марки МЧР-3.

Заполнение мембранной камеры проводилось при строго определенных количествах исходных карбонильных соединений. Твердые карбонилы металлов вводились непосредственно в мембранную камеру, в которую дистилляцией под вакуумом сначала перегонялся более легколетучий карбонил никеля, затем карбонил железа или их смесь. Перед герметизацией камера охлаждалась твердой углекислотой.

В изученном температурном интервале 3—42,6° давление пара над различными исходными составами описывается уравнением

$$\lg P_{\text{мм}} = -\frac{A}{T} + B. \quad (1)$$

Для каждой функциональной зависимости

$$\lg P = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

имеет место пересечение двух полулогарифмических прямых. Отвечающие этим точкам пересечения температуры находятся в определенной зависимости от содержания в исходной смеси карбонила кобальта. Это позволяет установить температуры полного растворения $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ в карбониле никеля. Коэффициенты уравнения (1) и температуры полного растворения приведены в табл. 1.

На рис. 1 приводится зависимость растворимости трикарбонила кобальта от температуры. Данные по растворимости $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ в $\text{Ni}(\text{CO})_4$ [3] и рис. 1 показывают, что растворимость трикарбонила до 25° не-

Таблица 1

Коэффициенты уравнения $\lg P = -\frac{A}{T} + B$, температуры полного растворения
и термодинамические характеристики суммарного процесса парообразования
в системе $\text{Ni}(\text{CO})_4 - \text{Co}_4(\text{CO})_{12}$

Содержание $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, %	Температурный интервал, °C	$\lg P = -\frac{A}{T} + B$		$T_{\text{п. раст.}}$, °C	$T_{\text{к.}}$, °C	$\Delta H_{\text{T}}^{\circ}$, ккал/моль	$\Delta S_{\text{T}}^{\circ}$, э. е.
		A	B				
1,49 тв. фаза Раствор	9,90—21,70	1584,78	7,9309	21,70	41,41	7,24 ± 0,05	23,08 ± 0,15
	21,70—42,25	1533,55	7,7575			6,98 ± 0,05	22,20 ± 0,15
2,61 тв. фаза Раствор	3,20—22,53	1562,80	7,8530	22,53	41,71	7,15 ± 0,05	22,74 ± 0,15
	22,53—42,40	1536,85	7,7647			6,98 ± 0,05	22,18 ± 0,15
3,42 тв. фаза Раствор	10,63—25,00	1563,45	7,8565	25,00	41,76	7,15 ± 0,05	22,75 ± 0,15
	25,00—42,10	1501,74	7,6484			6,86 ± 0,05	21,78 ± 0,15
4,63 тв. фаза Раствор	7,10—26,85	1578,53	7,9098	26,85	41,81	7,20 ± 0,05	22,93 ± 0,15
	26,85—42,80	1478,45	7,5747			6,75 ± 0,05	21,44 ± 0,15
5,77 тв. фаза Раствор	3,20—29,10	1578,88	7,9076	29,10	42,20	7,22 ± 0,15	22,99 ± 0,15
	29,10—42,40	1485,48	7,5982			6,79 ± 0,15	21,56 ± 0,15

сколько ниже, а выше 30° уже превалирует над растворимостью тетракарбонила кобальта. Это указывает на большую экзоэргичность растворения $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ по сравнению с $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, что, по-видимому, следует объяснить большей реакционной способностью трикарбонила кобальта. Это, вероятно, связано с меньшей насыщенностью соединения $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ по окиси углерода и числом связей М—М.

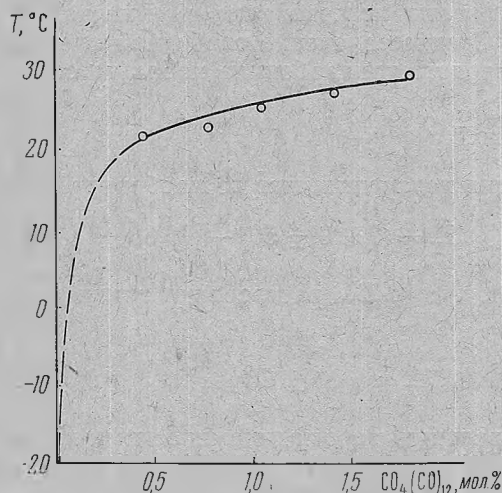
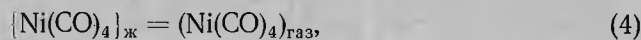
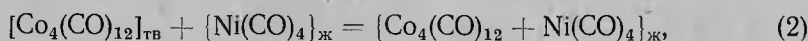


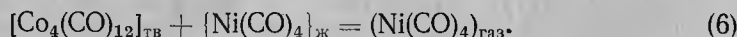
Рис. 1. Растворимость трикарбонила кобальта в карбониле никеля.

Для сравнения энергетических характеристик растворения воспользуемся данными по давлению пара.

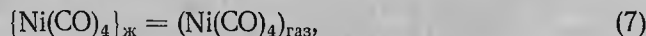
При наличии в системе $\text{Ni}(\text{CO})_4$ — $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ твердой и жидкой фазы в равновесных условиях будут осуществляться процессы:



Так как трикарбонил кобальта в условиях опыта не летуч [4], равновесие в системе можно описать уравнением



Сравнивая термодинамические характеристики этого процесса с соответствующими значениями процесса



можно установить ΔH и ΔS растворения трикарбонила кобальта в карбониле никеля.

Основываясь на зависимости

$$\lg P_{\text{общ}} = f\left(\frac{1}{T^{\circ}K}\right).$$

мы рассчитали термодинамические характеристики суммарного процесса парообразования в присутствии твердой фазы и для испарения над раствором. Результаты исследования для нескольких составов приведены в табл. 1. Среднее значение свободной энергии парообразования в присутствии твердого трикарбонила кобальта отвечает уравнению

$$\Delta Z_T^{\circ} = (7260 \pm 70) + (22,96 \pm 0,20) \cdot T_3 - 28^{\circ}. \quad (8)$$

Свободная энергия испарения чистого карбонила никеля [5] равна

$$\Delta Z_T^{\circ} = (7,120 \pm 50) - (22,63 \pm 0,15)T. \quad (9)$$

Из этого следует, что ΔZ_T° растворения трикарбонила отвечает уравнению

$$\Delta Z_T^{\circ} = (140 \pm 70) - (0,83 \pm 0,30)T. \quad (10)$$

Сравнение этих величин с термодинамическими характеристиками растворения тетракарбонила кобальта в карбониле никеля [3]

$$\Delta Z_T^{\circ} = 0,33 - 0,92 \cdot T$$

указывает на повышенную экзoэргичность растворения $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ по сравнению с $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

В табл. 1 приведены также температуры кипения растворов с различным содержанием $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, значения которых возрастают с повышением содержания последнего. Однако температуры кипения во всей области исследованных составов несколько ниже кипения чистого карбонила никеля ($42,6^{\circ}$) [5].

Нелетучесть трикарбонила, а также соответствие содержания $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ в газовой фазе над системой $\text{Ni}(\text{CO})_4 - \text{Co}_2(\text{CO})_8$ с законом Рауля являются основанием для отрицания комплексообразования в газовой фазе. В связи с этим пониженные температуры кипения растворов следует объяснить взаимодействием в расплаве.

В этой связи рассмотрим изотермы давления в системе $\text{Ni}(\text{CO})_4 - \text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ в зависимости от состава (рис. 2).

Поскольку $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ не летуч, то при условии отсутствия взаимодействия в системе давление пара не зависит от состава исходной смеси, и оно должно отвечать давлению чистого карбонила никеля. Если система является идеальной, она отвечает закону Рауля.

Из рис. 2 следует, что в рассматриваемой системе во всем исследованном интервале температур имеет место положительное отклонение от закона Рауля.

Первоначальный участок кривой характеризуется возрастанием давления с последующим спадом. Для всех изотермических кривых характерно более высокое давление пара, чем над чистым $\text{Ni}(\text{CO})_4$ и только выше 2 мол. % $\text{Co}_4(\text{CO})_8$ давление пара над раствором примерно отвечает давлению $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Как было отмечено, объяснить эти особенности можно, основываясь на взаимодействии расплава.

Согласно данным [5], карбонил никеля испаряется в виде мономерных и димерных форм молекул. Их летучести подчиняются неравенству

$$\Delta H_{T \text{ дим}}^{\circ} > \Delta H_{T \text{ мон}}^{\circ}$$

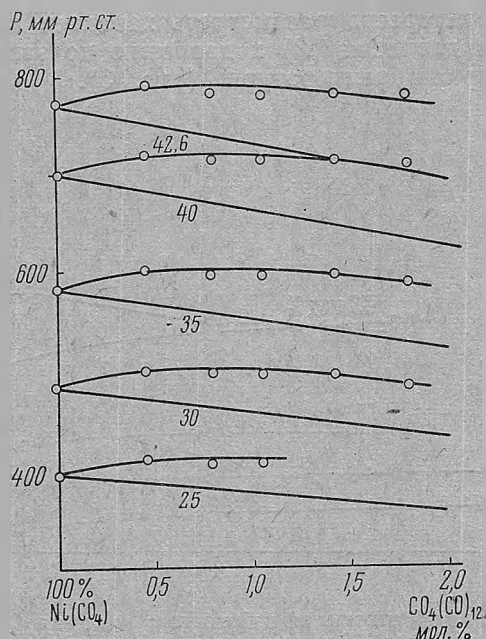
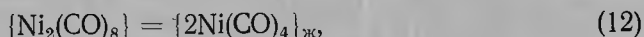


Рис. 2. Изотермы давления пара системы $\text{Ni}(\text{CO})_4 - \text{Co}_4(\text{CO})_{12}$.

При растворении в расплаве происходит образование ассоциированных форм



Это приводит к уменьшению содержания димерных (полимерных) молекул



снижению их летучести, а также парциального давления.

Напротив, повышение в растворе концентрации мономерных форм увеличивает их парциальное давление, их повышенная летучесть обуславливает возрастание общего давления по сравнению с давлением чистого карбонила никеля.

Максимум на изотермической кривой взаимосвязан с увеличением концентрации мономерных форм в растворе по причине образования ассоциата типа $\text{Co}_4(\text{CO})_{12} \cdot \text{Ni}(\text{CO})_4$ при первоначальном добавлении трикарбонила кобальта и в результате влияния концентрационного фактора. Последний приводит к последующему снижению концентрации в растворе мономерных форм с увеличением содержания $\text{Co}_4(\text{CO})_4$ в связи с повышением степени взаимодействия. Сдвиг максимума с 0,8 мол. % $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ при 25° до 0,9 мол. % при 42,6° взаимосвязан с

снижением концентрации димерных форм в растворе и в парах с температурой.

Поэтому концентрационный фактор проявляется при более низком содержании растворенного вещества. Более крутой спад изотермической кривой (см. рис. 2) также находится в соответствии с этими особенностями.

В этой связи интересно рассмотреть характер зависимости отношения избыточного давления (P) к давлению по закону Рауля (P_R) по составу раствора и температуры (рис. 3).

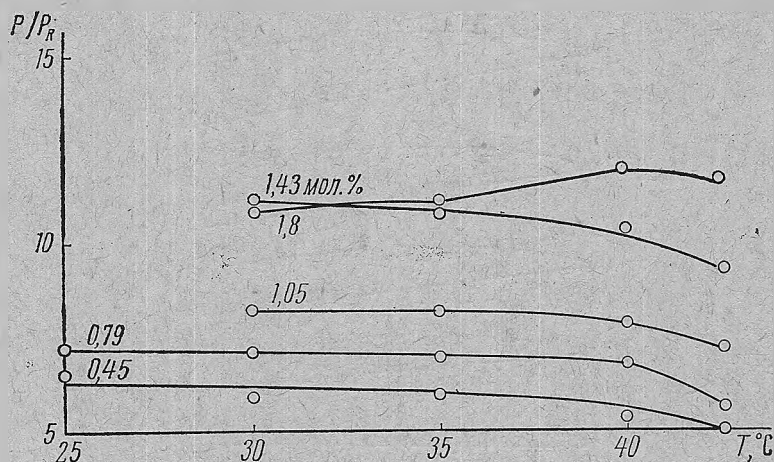


Рис. 3. Зависимость отношения избыточного давления (P) к давлению по закону Рауля (P_R) от состава расплава и температуры.

Как следует из рис. 3, при всех изученных составах отношение избыточного давления к давлению по закону Рауля убывает с ростом температуры. Это согласуется с возрастанием константы диссоциации димерной формы на мономерную и, следовательно, убылью содержания димера в расплаве.

Возрастание величины τ с ростом в растворе концентрации $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ является результатом сравнительно низкой степени взаимодействия карбонила никеля и трикарбонила кобальта, а также несоизмеримостью их летучести и давления, т. е. неравенством

$$P_{\text{Ni}(\text{CO})_4} \gg P_{\text{Co}_4(\text{CO})_{12}}, \Delta H_{\text{субл. исп Ni}(\text{CO})_4} \gg \Delta H_{\text{субл. Co}_4(\text{CO})_{12}}.$$

Остановимся на рассмотрении растворимости трикарбонила кобальта в растворе высших карбониллов железа и никеля. В этой связи для сопоставления термодинамических характеристик необходимы данные по системе $\text{Fe}(\text{CO})_5$ — $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Последняя довольно подробно изучена [6], так что давление пара над любым заданным составом можно установить по изотермическим кривым, а термодинамические характеристики—по зависимости свойство—состав раствора. В экспериментальном отношении более удобно провести исследование над составами с содержанием менее 50% $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Этот участок также наиболее интересен в практическом отношении. Изучение проводилось над составами растворов 90,51; 85,67; 52,61 и 4,39 мол. % карбонила железа.

Установленные значения давления пара над различными составами тройной системы описываются уравнением вида

$$\lg P = -\frac{A}{T} + B.$$

Постоянные коэффициенты этого уравнения приведены в табл. 2. Температуры полного растворения $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ в карбонильном растворе устанавливались по пересечению прямых на графике $\lg P = f(1/T)$ (табл. 2).

Сравнение растворимости тетракарбонила кобальта в карбониле никеля (5,83% при 33,83°C) [3], в пентакарбониле железа (7,33% при 30,5°C) и в растворе карбониллов никеля и железа (7,13% при 31,0°C) при содержании последнего 80,57 вес.% указывает на пониженную растворимость $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ в чистом карбониле никеля.

В растворе $\text{Ni}(\text{CO})_4$ — $\text{Fe}(\text{CO})_5$ растворимость тетракарбонила кобальта занимает промежуточное положение. При этом растворимость $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ зависит от содержания $\text{Ni}(\text{CO})_4$ и $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в исходных растворах, что следует объяснить различием степени взаимодействия с карбонилем никеля и пентакарбонилем железа. Преимущественное взаимодействие $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с тетракарбонилем кобальта говорит в пользу сравнительно более высокой летучести карбонила никеля из растворов $\text{Fe}(\text{CO})_5$ — $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ — $\text{Ni}(\text{CO})_4$ по сравнению с раствором $\text{Fe}(\text{CO})_5$ — $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Кроме того, с повышением растворимости тетракарбонила, по видимому, следует ожидать, что относительная летучесть $\text{Ni}(\text{CO})_4$ будет увеличиваться.

Используя зависимость $\lg P = f(1/T)$, мы рассчитали теплоты и энтропии суммарного процесса парообразования в системе $\text{Fe}(\text{CO})_5$ — $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ — $\text{Ni}(\text{CO})_4$ в присутствии твердого тетракарбонила кобальта и над расплавом. Рассчитанные величины термодинамических характеристик представлены в табл. 2.

Если разложить тетракарбонил кобальта до трикарбонила, то в рамках одного и того же прибора можно установить данные по растворимости $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ в растворе $\text{Ni}(\text{CO})_4$ — $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Полученные значения интересно сопоставить с растворимостью в чистом карбониле никеля и в растворе $\text{Ni}(\text{CO})_4$ — $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Это тем более интересно, что в литературе вообще отсутствуют сведения по изучению системы $\text{Fe}(\text{CO})_5$ — $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ — $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Приготовленные смеси для изучения системы $\text{Fe}(\text{CO})_5$ — $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ — $\text{Ni}(\text{CO})_4$ выдерживались в течение длительного времени при температурах выше 42°. Часть тетракарбонила кобальта разлагалась, и после охлаждения мембранной камеры до $-78,5^\circ$ устанавливалось давление окиси углерода, которое учитывалось для расчета количества образовавшегося трикарбонила кобальта. Таким образом, представлялась возможность устанавливать давление пара при одновременном присутствии в растворе твердой фазы карбониллов кобальта.

Результаты измерения давления пара для четырех исходных смесей с различным содержанием $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ и $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ достаточно хорошо описываются уравнением

$$\lg P \text{ мм рт. ст.} = -\frac{A}{T} + B.$$

Таблица 2

Коэффициенты уравнения $\lg P = -\frac{A}{T} + B$ суммарного процесса парообразования
в системе $\text{Fe}(\text{CO})_5 - \text{Co}_2(\text{CO})_8 - \text{Ni}(\text{CO})_4$ и термодинамические характеристики

Состав смеси, вес. %	Фаза	Температурный интервал, °C	$\lg P = -\frac{A}{T} + B$		T п. раств., °C	ΔH_T° , ккал/моль	ΔS_T° , э. е.
			A	B			
1,75 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 44,56 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 53,6 $\text{Fe}(\text{CO})_5$	Твердая	13,5—23,4	1499,4	4,48	23,4	6,86	20,52
	52,61 мол. % $\text{Fe}(\text{CO})_5$	23,4—41,0	1575,9	4,75		7,21	21,74
3,22 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 14,33 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 81,74 $\text{Fe}(\text{CO})_5$		5—20,19	1656,8	4,72	20,19	7,58	21,60
	0,051 мол. % $\text{Fe}(\text{CO})_5$	20,19—40	1857,9	5,40		8,50	24,75
4,59 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 89,86 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 4,73 $\text{Fe}(\text{CO})_5$		13,3 —21,42	1600,00	5,13	21,42	7,32	23,47
	4,39 мол. % $\text{Fe}(\text{CO})_5$	21,42—40	1545,35	4,72		7,07	21,63
6,82 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 11,74 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 80,57 $\text{Fe}(\text{CO})_5$		13,1 —31,0	1558,4	4,34	31,0	7,13	19,89
	85,67 мол. % $\text{Fe}(\text{CO})_5$	31,0 —40	1763,9	5,02		8,07	22,97

Таблица 3

Коэффициенты уравнения $\lg P = -\frac{A}{T} + B$ суммарного процесса парообразования
в системе $\text{Co}_2(\text{CO})_8 - \text{Co}_4(\text{CO})_{12} - \text{Fe}(\text{CO})_5 - \text{Ni}(\text{CO})_4$ и термодинамические характеристики

Состав смеси, вес. %	Температурный интервал, °C	$\lg P = -\frac{A}{T} + B$		$T_{\text{п. раств.}}$, °C	ΔH_T° , ккал/моль	ΔS_T° , э. е.
		A	B			
3,22 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 14,33 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 81,74 $\text{Fe}(\text{CO})_5$	5 —20,19	1656,6	4,72	20,19	7,58	21,60
	20,19—40	1857,9	5,40		8,50	24,79
2,77 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 14,33 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 81,74 $\text{Fe}(\text{CO})_5$	5 —15,24	1656,8	4,72	15,24	7,58	21,60
	15,24—40	1831,6	5,30		8,38	24,28
2,51 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 14,33 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 81,74 $\text{Fe}(\text{CO})_5$	11,3 —16,46	1812,0	5,23	16,46	8,29	23,94
	16,46—39,7	1855,7	5,38		8,49	24,62
0,89 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 2,54 $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ 14,33 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 81,74 $\text{Fe}(\text{CO})_5$	8,9 —26,79	1663,3	4,78	26,79	7,61	21,87
	26,79—68,4	1733,3	5,00		7,93	22,92

Таблица 4

Коэффициенты уравнения $\lg P = -\frac{A}{T} + B$ суммарного процесса парообразования
в системе $\text{Fe}(\text{CO})_5 - \text{Co}_2(\text{CO})_8 - \text{Co}_4(\text{CO})_{12} - \text{Ni}(\text{CO})_4$ и термодинамические характеристики

Состав смеси, вес. %	Температурный интервал, °C	$\lg P = -\frac{A}{T} + B$		$T_{\text{п. раств.}}$, °C	ΔH_T° , ккал/моль	ΔS_T° , э. е.
		A	B			
6,82 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 11,74 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 80,57 $\text{Fe}(\text{CO})_5$	13,1 —31,0	1558,4	4,34	31,0	7,63	19,89
	31 —40	1763,9	5,02		8,07	22,97
6,65 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 11,74 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 80,57 $\text{Fe}(\text{CO})_5$	4 —32,84	1540,9	4,26	32,84	7,05	19,5
	32,84—40,0	1683,0	4,72		7,70	21,62
6,27 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 11,74 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 80,57 $\text{Fe}(\text{CO})_5$	3,8 —42,6	1621,8	4,55	—	7,42	20,83
1,75 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 44,56 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 53,6 $\text{Fe}(\text{CO})_5$	13,5 —23,4	1489,4	4,48	23,4	6,86	20,52
	23,4 —41,0	1575,9	4,75		7,21	21,74
0,56 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 1,06 $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ 44,56 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 55,6 $\text{Fe}(\text{CO})_5$	15,6 —38,9	1488,5	4,87	—	6,81	20,64

Таблица 5

Коэффициенты уравнения $\lg P = -\frac{A}{T} + B$ суммарного процесса парообразования
в системе $\text{Co}_2(\text{CO})_8 - \text{Co}_4(\text{CO})_{12} - \text{Fe}(\text{CO})_5 - \text{Ni}(\text{CO})_4$ и термодинамические характеристики

Состав смеси, вес. %	Температурный интервал, °C	$\lg P = -\frac{A}{T} + B$		$T_{\text{п. раств.}}$, °C	ΔH_T° , ккал/моль	ΔS_T° , э. е.
		A	B			
1,4 $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ 0,34 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 29,68 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 68,25 $\text{Fe}(\text{CO})_5$	5 —14,78	1774,8	5,33	14,78	8,12	24,40
	14,78—40	1501,6	4,38		6,87	20,05
1,6 $\text{Co}_4(\text{CO})_{15}$ 0,05 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 29,68 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 68,25 $\text{Fe}(\text{CO})_5$	11,4 —28,11	1687,4	5,11	28,11	7,72	23,40
	28,11—39,9	1346,4	3,88		6,16	17,78
1,71 $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ 29,68 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 68,49 $\text{Fe}(\text{CO})_5$	4,7 —30,34	1519,1	4,47	30,34	6,95	20,46
	30,34—50,1	1346,4	3,90		6,16	17,86
1,71 $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ 29,68 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 68,49 $\text{Fe}(\text{CO})_5$	8,7 —31,07	1516,9	4,46	31,07	6,49	20,42
	31,07—68,4	1353,0	3,92		6,19	17,94

Таблица 6

Коэффициенты уравнения $\lg P = -\frac{A}{T} + B$ суммарного процесса парообразования
в системе $\text{Co}_2(\text{CO})_8 - \text{Co}_4(\text{CO})_{12} - \text{Fe}(\text{CO})_5 - \text{Ni}(\text{CO})_4$ и термодинамические характеристики

Состав смеси, вес, %	Температурный интервал, °C	$\lg P = -\frac{A}{T} + B$		$T_{\text{п. раств.}}$, °C	ΔH_T° , ккал/моль	ΔS_T° , э. е.
		A	B			
4,59 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 89,86 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 4,73 $\text{Fe}(\text{CO})_5$	13,3 — 21,42	1600,0	5,13	21,42	7,32	23,47
4,19 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 89,86 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 4,73 $\text{Fe}(\text{CO})_5$	21,42—40	1545,35	4,72	—	7,07	21,63
4,19 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 89,86 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 4,73 $\text{Fe}(\text{CO})_5$	4,40	1567,21	4,95	—	7,17	22,68
3,99 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 89,86 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 4,73 $\text{Fe}(\text{CO})_5$	3,9 — 22,7 22,7 — 42,6	1610,0 1527,8	5,11 4,87	22,7	7,37 6,99	23,40 22,29
2,62 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 89,86 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 4,73 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 1,86 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$	3,9 — 22,7 22,7 — 42,6	1610,9 1527,8	5,11 4,87	22,70	7,37 6,99	23,90 22,29
2,96 $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ 89,86 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 4,73 $\text{Fe}(\text{CO})_5$	15,6 — 40,4	1551,9	4,82	—	7,10	22,08

Коэффициенты этого уравнения приведены в табл. 4—6 для двух температурных интервалов.

При совместном присутствии в смеси карбониллов кобальта представляется возможность установить температуру полного растворения твердой фазы, а при полном разложении тетракарбонила также определить растворимость трикарбонила кобальта.

Результаты исследования приведены в табл. 3—6.

Из этих данных следует, что снижение содержания в смеси тетракарбонила и увеличение трикарбонила кобальта приводит к повышению температуры полного растворения. При этом увеличение содержания $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ на 0,2 вес. % приводит к возрастанию температуры полного растворения примерно на 15°. Это соответствует растворимости тетра- и трикарбониллов кобальта в чистом карбониле никеля.

Выводы

1. Проведено тензиметрическое изучение системы $\text{Ni}(\text{CO})_4$ — $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$. Установлены растворимость трикарбонила кобальта в карбониле никеля при разных температурах и термодинамические характеристики растворения.

2. Рассмотрены причины положительного отклонения давления пара от закона Рауля и более высокого общего давления над растворами по сравнению с давлением пара чистого карбонила никеля.

3. Измерены давления пара над несколькими составами системы $\text{Ni}(\text{CO})_4$ — $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ — $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и $\text{Ni}(\text{CO})_4$ — $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ — $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ — $\text{Fe}(\text{CO})_5$, установлены температуры полного растворения карбониллов кобальта и выяснены причины понижения растворимости в тройной системе с ростом содержания карбонила никеля и трикарбонила кобальта в четвертной системе.

Литература

- [1] С. А. Шукарев, Г. И. Новиков, А. В. Суворов, А. К. Баев. ЖНХ (в печати).
[2] А. К. Баев. ДАН БССР, 12, 10, 919 (1968). [3] А. К. Баев. Настоящий сб., 65.
[4] А. К. Баев. Изв. АН БССР. Сер. хим., 3, 6 (1968). [5] А. К. Баев. Настоящий сб., 73.
[6] А. К. Баев. Изв. АН БССР. Сер. хим., 4, 18 (1968).