

А. К. БАЕВ

ТЕНЗИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ В ДВОЙНЫХ СИСТЕМАХ КАРБЕНИЛОВ ХРОМА, МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА С КАРБЕНИЛОМ НИКЕЛЯ

Вопреки укоренившемуся в литературе мнению [1] относительно химической инертности карбенилов металлов исследованиями [2] было установлено образование прочного карбенильного комплекса $\text{FeNi}(\text{CO})_9$, и при изучении двойных систем карбенилов хрома, молибдена и вольфрама с пентакарбенилом железа [3] также было показано наличие взаимодействия в расплавленном состоянии.

В этом отношении крайне интересно провести исследование систем карбенилов металлов шестой группы $\text{Me}(\text{CO})_6$ с карбенилом никеля. Помимо теоретического, их исследование имеет большое практическое значение, поскольку позволяет получить экспериментальные данные, необходимые при решении практических задач, связанных с получением чистых металлических карбенильных порошков.

Изучение двойных систем проводилось статическим методом с мембранным нульманометром [4, 5]. Установка и методика заполнения мембранной камеры описаны в работах [2, 3]. Поскольку карбенил никеля выше 43° частично разлагается, исследования ограничивались этой температурой. Возможное появление в системе окиси углерода устанавливалось охлаждением мембранной камеры твердой углекислотой. Знание объема камеры, навески и давления окиси углерода позволило ввести необходимые поправки в состав смеси и давление карбенила никеля.

Измеренные значения давления пара над различными составами в двойных карбенильных системах представлены в таблицах 1—3. Они были использованы для установления температур полного растворения

Таблица 1

Давление пара над смесями системы $\text{Ni}(\text{CO})_4$ — $\text{Cr}(\text{CO})_6$, мм рт. ст.

Содержание карбенила хрома, вес. %									
1,67				2,92		3,63			
T°	P	T°	P	T°	P	T°	P	T°	P
4,00	160,2	23,58	375,7	4,00	160,1	5,20	170,4	31,47	507,2
6,00	175,6	26,07	382,0	6,00	176,2	8,60	198,2	32,91	534,6
9,98	213,3	28,11	424,4	9,97	213,9	12,18	232,9	34,13	580,8
9,98	213,8	30,40	474,8	11,68	229,1	16,32	277,2	37,82	641,7
11,70	231,0	33,03	504,4	13,23	244,6	16,34	277,8	37,82	641,7
13,23	247,1	34,90	556,1	14,72	263,5	20,02	323,1	40,05	693,2
14,72	265,0	36,00	606,4	15,93	277,3	22,70	357,5	42,33	750,8
15,93	278,0	38,40	686,1	17,68	300,0	24,83	391,6	42,33	751,4
15,93	278,3	41,18	754,0	19,93	331,0	25,83	409,8		
16,65	300,1	41,42	749,1	23,52	381,9	26,57	419,4		
19,98	334,0	42,20	776,8	26,07	420,7	28,70	455,7		

Таблица 2

Давление пара над различными составами системы $\text{Ni}(\text{CO})_4-\text{Mo}(\text{CO})_6$, мм рт. ст.

Содержание $\text{Mo}(\text{CO})_6$, вес. %									
2,19		3,87				5,10			
T°	P	T°	P	T°	P	T°	P	T°	P
3,90	2,1816	11,23	2,3444	34,82	2,7583	3,50	2,1790	29,75	2,6705
9,92	2,3113	11,23	2,3464	36,42	2,7832	5,08	2,2145	29,76	2,6698
15,04	2,4150	15,20	2,4174	37,45	2,7989	5,32	2,2266	32,23	2,7116
18,73	2,4853	15,27	2,4191	37,82	2,8051	5,93	2,2137	33,80	2,7372
21,56	2,5478	18,40	2,4757	38,79	2,8176	11,23	2,3454	34,82	2,7505
24,82	2,5920	18,47	2,4777	39,68	2,8351	11,23	2,3388	34,90	2,7530
27,11	2,6306	22,30	2,5459	39,73	2,8351	15,20	2,4172	36,42	2,7727
27,12	2,6320	26,22	2,6164	42,33	2,8728	15,27	2,4174	37,47	2,7919
28,71	2,6582	28,42	2,6547	42,33	2,8724	18,44	2,4756	37,82	2,7985
31,27	2,7011	29,68	2,6761	42,33	2,8730	18,53	2,4790	38,81	2,8074
35,93	2,7766	29,70	2,6772			20,93	2,4987	39,73	2,8240
37,40	2,8013	32,23	2,7168			22,30	2,5423	39,73	2,8242
39,02	2,8251	33,80	2,7412			23,97	2,5585	42,33	2,8636
41,02	2,8575	34,81	2,7572			26,22	2,6109	42,33	2,8642
						28,42	2,6494	42,33	2,8644

по пересечению полулогарифмических прямых на графике зависимости

$$\lg P = f(1/T^\circ K),$$

отвечающих давлению пара над растворами в присутствии твердого продукта [6]. Полученные значения приведены в табл. 4, из которой следует, что растворимость карбониллов хрома, молибдена и вольфрама в карбониле никеля при температуре кипения последнего незначительна и не превышает 4,5—5%. Это указывает на слабое взаимодействие между ними в расплавленном состоянии. Заметная диссоциация $\text{Ni}(\text{CO})_4$ по схеме



выше его температуры кипения должна привести к снижению степени взаимодействия с повышением температуры.

Зависимость суммарного давления пара в присутствии твердого продукта от температуры, исходя из наших данных, может быть выражена уравнением:

для системы $\text{Cr}(\text{CO})_6-\text{Ni}(\text{CO})_4$

$$\lg P \text{ мм рт. ст.} = -\frac{1568,37}{T} + 7,8690, \quad 4-11^\circ; \quad (2)$$

$$\lg P \text{ мм рт. ст.} = -\frac{1590,88}{T} + 7,9479, \quad 4-23^\circ; \quad (3)$$

для системы $\text{Mo}(\text{CO})_6-\text{Ni}(\text{CO})_4$

$$\lg P \text{ мм рт. ст.} = -\frac{1560,08}{T} + 7,8278, \quad 3-28^\circ; \quad (4)$$

для системы $\text{W}(\text{CO})_6-\text{Ni}(\text{CO})_4$

$$\lg P \text{ мм рт. ст.} = -\frac{1564,61}{T} + 7,3399, \quad 2-43^\circ. \quad (5)$$

Таблица 3

Давление пара над составами системы $\text{Ni}(\text{CO})_4\text{—W}(\text{CO})_6$, мм рт. ст.

Содержание карбонила вольфрама, вес. %																	
1,73		2,30				3,02				4,42				4,42			
T°	P	T°	P	T°	P	T°	P	T°	P	T°	P	T°	P	T°	P	T°	P
1,70	142,3	3,50	154,1	29,78	474,1	3,50	152,3	29,70	475,7	1,13	139,2	30,34	484,9	3,90	156,5	38,97	656,4
3,67	154,1	4,93	165,0	32,23	522,2	4,93	164,6	29,72	477,3	10,06	209,1	32,72	533,0	9,92	208,4	39,72	688,1
8,92	197,4	5,08	165,4	33,27	553,4	5,08	166,6	32,23	524,1	11,82	226,3	34,67	570,8	15,04	258,4	41,03	718,4
15,07	259,8	5,44	170,6	34,82	576,1	5,44	171,0	33,76	555,7	13,45	242,2	36,64	613,7	18,72	305,0	41,19	724,8
17,59	290,6	11,27	218,8	34,83	576,1	11,23	219,9	34,85	578,1	13,88	248,9	38,33	651,0	21,54	331,0	41,40	731,5
22,10	349,0	11,27	219,4	36,92	611,2	11,27	220,3	34,88	579,4	16,62	278,7	39,16	680,4	24,89	381,0	42,00	749,6
27,82	439,0	15,22	261,4	37,38	632,7	15,20	262,1	36,42	612,8	19,12	309,8	39,70	688,0	28,74	455,2	42,52	758,8
32,12	518,2	18,42	299,6	38,81	663,9	18,50	301,1	37,71	643,3	20,50	327,6	42,06	743,1	35,20	577,5	43,30	779,0
36,46	610,8	18,53	300,4	39,71	688,4	18,50	302,5	38,88	663,7	22,43	354,7	42,40	752,5	35,93	599,2	43,37	781,2
37,57	638,1	23,30	354,2	39,73	690,0	22,30	347,9	39,73	690,0	24,68	388,5	44,72	770,0	37,05	626,5	43,60	787,9
39,50	685,6	23,97	366,5	42,33	752,6	23,97	359,5	39,73	690,6	25,48	401,9	43,22	781,3	37,41	630,9	43,96	795,7
		26,22	416,1	42,33	752,6	26,22	416,5	42,33	756,1			43,50	790,2				
		28,42	453,3	42,33	754,8	28,42	454,3	42,33	755,9								

Таблица 4

Растворимость карбониллов хрома, молибдена и вольфрама в карбониле никеля

Количество карбонила, г		Содержание карбонила металла Me(CO) ₆ , г	Объем мембранной камеры, см ³	Т полного раст- ворения, °C
никеля	Me(CO) ₆			
Карбонил хрома				
1,4493	0,0247	1,67	17,10	5,01
1,7709	0,0544	2,92	15,50	10,53
1,2671	0,0401	3,63	18,00	22,71
Карбонил молибдена				
3,4378	0,0769	2,19	10,30	16,69
1,0291	0,0414	3,87	17,00	30,60
1,5786	0,0846	5,10	18,95	—
Карбонил вольфрама				
3,2261	0,0567	1,73	9,25	15,45
3,0526	0,0717	2,30	17,15	23,50
3,1078	0,0967	3,02	17,85	32,23
3,2267	0,1485	4,40	9,25	—
3,2267	0,1485	4,41	9,25	—

Близость составов и малое различие в давлении пара затрудняет рассмотрение графической зависимости $\lg P = f(1/T^{\circ}\text{K})$, однако следует отметить, что последовательность расположения полулогарифмических прямых соответствует последовательности изменения концентрации раствора для всех рассматриваемых систем.

Используя зависимость $\lg P = f(1/T^{\circ}\text{K})$, мы вычислили термодинамические характеристики суммарного процесса парообразования в двойных системах $\text{Cr}(\text{CO})_6\text{—Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Mo}(\text{CO})_6\text{—Ni}(\text{CO})_4$, $\text{W}(\text{CO})_6\text{—Ni}(\text{CO})_4$ в присутствии соответственно твердого карбонила хрома, молибдена или вольфрама и над их растворами. Результаты сведены в табл. 5.

Погрешность рассчитанных величин устанавливалась по разбросу экспериментальных данных на графике зависимости $\lg P = f(1/T^{\circ}\text{K})$. Как следует из таблицы, в каждой рассматриваемой системе полученные значения в одной области температур имеют хорошую сходимость. Усредненные значения термодинамических характеристик процесса парообразования в присутствии твердой фазы представлены в табл. 6, в которой для сопоставления приводятся соответствующие значения испарения карбонила никеля.

Более резкое различие в ΔH_T° и ΔS_T° наблюдается для расплавов (табл. 5), что связано с различной степенью их обеднения компонентами и в первую очередь более легколетучим карбонил никеля. Одновременно с этим близость термодинамических характеристик процесса парообразования в присутствии твердой фазы и над расплавами указывает на слабое взаимодействие в рассматриваемых системах. Это подтверждается термодинамическими характеристиками процесса растворения карбонила хрома, молибдена и вольфрама в карбониле никеля, рассчитанными по данным табл. 6 с учетом испарения $\text{Ni}(\text{CO})_4$ [3].

Действительно, изменения изобарного потенциала в суммарном процессе парообразования в системах $\text{Mo}(\text{CO})_6\text{—Ni}(\text{CO})_4$ и $\text{W}(\text{CO})_6\text{—Ni}(\text{CO})_4$ испарения карбонила никеля в пределах погрешности опытов фактически отличаются за счет различия в энтропии растворения.

Таблица 5

Термодинамические характеристики суммарного процесса парообразования

Состав смеси, вес. % Me(CO) ₆	Температурный интервал	ΔH_T^0 , ккал моль	ΔS_T^0 , е. э.	T кипения, °C
<i>Система Cr(CO)₆—Ni(CO)₄</i>				
1,67	4—23*	7,27 ± 0,05	23,17 ± 0,10	41,0
	23—42	7,12 ± 0,05	22,62 ± 0,10	
2,92	4—10,5*	7,38 ± 0,05	23,54 ± 0,10	41,81
	10,5—42	6,62 ± 0,05	20,92 ± 0,10	
3,63	5—22,7*	7,06 ± 0,05	22,38 ± 0,10	42,65
	22,7—42	6,94 ± 0,05	21,97 ± 0,10	
<i>Система Mo(CO)₆—Ni(CO)₄</i>				
2,19	4—16,6*	7,20 ± 0,05	22,80 ± 0,10	42,80
	16,6—41	7,05 ± 0,05	22,33 ± 0,10	
3,87	11—24,5*	7,14 ± 0,05	22,62 ± 0,10	42,85
	24,5—42	6,93 ± 0,05	21,93 ± 0,10	
5,10	3—28,4*	7,12 ± 0,05	22,63 ± 0,10	43,71
<i>Система W(CO)₆—Ni(CO)₄</i>				
1,73	3—15,5*	7,26 ± 0,05	23,07 ± 0,10	42,35
	15,5—40	7,12 ± 0,05	22,56 ± 0,10	
2,30	3—23,5*	7,14 ± 0,05	22,64 ± 0,10	42,52
	23,5—43	6,96 ± 0,05	22,02 ± 0,10	
3,02	3—32,2*	7,16 ± 0,05	22,71 ± 0,10	42,51
	32,2—43	6,97 ± 0,05	22,71 ± 0,10	
4,4	1—43	7,13 ± 0,05	22,61 ± 0,10	42,51
	4—43	7,06 ± 0,05	22,38 ± 0,10	42,41

* В присутствии твердого карбонила металла шестой группы.

Таблица 6

Усредненные значения термодинамических характеристик суммарного процесса парообразования в присутствии твердого карбонила металла

Система	Температур- ный интервал, °C	$\Delta Z_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S$	Растворы	
			ΔH_T^0 , ккал моль	ΔS_T^0 , е. э.
Cr(CO) ₆ —Ni(CO) ₄	4—11	(7380 ± 50)—T(23,54 ± 10)	260	1,14
	4—22,3	(7270 ± 150)—T(23,15 ± 0,40)	150	0,75
Mo(CO) ₆ —Ni(CO) ₄	3—28	(7150 ± 50)—T(2270 ± 10)	30*	0,30
W(CO) ₆ —Ni(CO) ₄	1—43	(7150 ± 50)—T(22,78 ± 10)	30*	0,38
Испарение Ni(CO) ₄	5—43	(7120 ± 50)—T(22,40 ± 0,10)	—	—

* Полученные характеристики в пределах погрешности близки к нулевому значению.

Теплота растворения близка к нулевому значению. Это позволяет рассматривать раствор как молекулярную жидкость, в которой проявляются лишь слабые вандерваальсовские силы взаимодействия, и, следовательно, доля ассоциированных молекул в расплаве незначительна.

Так как изменение изобарного потенциала при растворении в рассматриваемых системах вблизи чистого карбонила никеля мало отличается от нулевого значения, температура плавления смеси будет

близка к его температуре плавления. Исходя из этого, можно предположить, что для составов, близких к чистому карбонилу никеля, теплоту растворения можно установить из уравнения

$$\Delta H_{\text{раств}}^{\circ} = T_{\text{плNi(CO)}_4} \cdot \Delta S_{\text{раств}}^{\circ} \quad (6)$$

Рассчитанные из этого уравнения теплоты растворения карбонила хрома и вольфрама соответственно равны $\Delta H_{\text{раств}}^{\circ} \approx 0,08$ ккал и $\Delta H_{\text{раств}}^{\circ} \approx 0,10$ ккал. В пределах погрешности эти величины согласуются с экспериментально установленными значениями ($\Delta H_{\text{раств}}^{\circ} \approx 0,03-0,08$ и $\Delta H_{\text{раств}}^{\circ} \approx 0,02-0,08$ ккал).

Близость термодинамических характеристик к нулевому значению позволяет также использовать температуры полного растворения (табл. 4) карбониллов хрома, молибдена и вольфрама в карбониле никеля для установления диаграмм плавкости рассматриваемых систем экстраполяцией на температуры плавления компонентов (рис. 1).

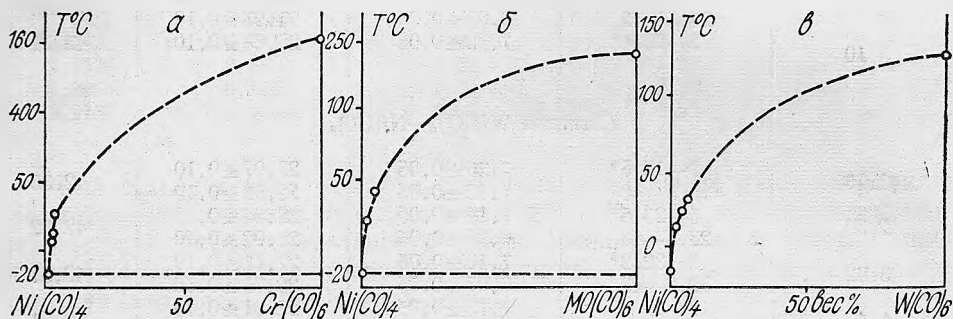


Рис. 1. Диаграмма плавкости системы:
а — Ni(CO)_4 — Cr(CO)_6 ; б — Ni(CO)_4 — Mo(CO)_6 ; в — Ni(CO)_4 — W(CO)_6 .

Температуры плавления чистых карбониллов хрома и молибдена заимствованы из источников [1,7—10]. За температуру плавления карбонила вольфрама взята температура плавления его кристаллов (125°) [1,7—10].

По данным табл. 1—3 и уравнениям давления пара карбониллов хрома, молибдена и вольфрама [11, 12] построены изотермы давления пара для систем Cr(CO)_6 — Ni(CO)_4 , Mo(CO)_6 — Ni(CO)_4 , W(CO)_6 — Ni(CO)_4 в области составов, богатых карбониллом никеля (рис. 2).

Из сравнения этих рисунков следует, что для данных систем, хотя и в разной степени, и для различных составов характерны положительные отклонения от закона Рауля. В существующей литературе отступление от закона Рауля принято объяснять отличием сил перекрестного взаимодействия между компонентами от средней арифметической величины сил межмолекулярного взаимодействия в каждом из компонентов.

Положительное отклонение М. И. Усанович [13] связывает с образованием более летучего соединения, чем компоненты, или с появлением нелетучего соединения. Однако эти факторы не исчерпывают всех возможных случаев и к ним следует добавить: взаимодействие в системе отсутствует.

Правда, последнее не относится к нашим системам, что видно из приведенных в табл. 6 термодинамических характеристик.

Наши исследования также показали, что в рассматриваемых системах не образуется нелетучий продукт, а имеет место полное растворение твердых карбонильных соединений при соответствующих температурах (см. табл. 4).

Характер кривых изотерм зависимости давления пара от состава конденсированной фазы при разных температурах (рис. 2) указывает на убывание положительного отклонения от закона Рауля с ростом температуры вплоть до отрицательного отклонения, т. е. наблюдается

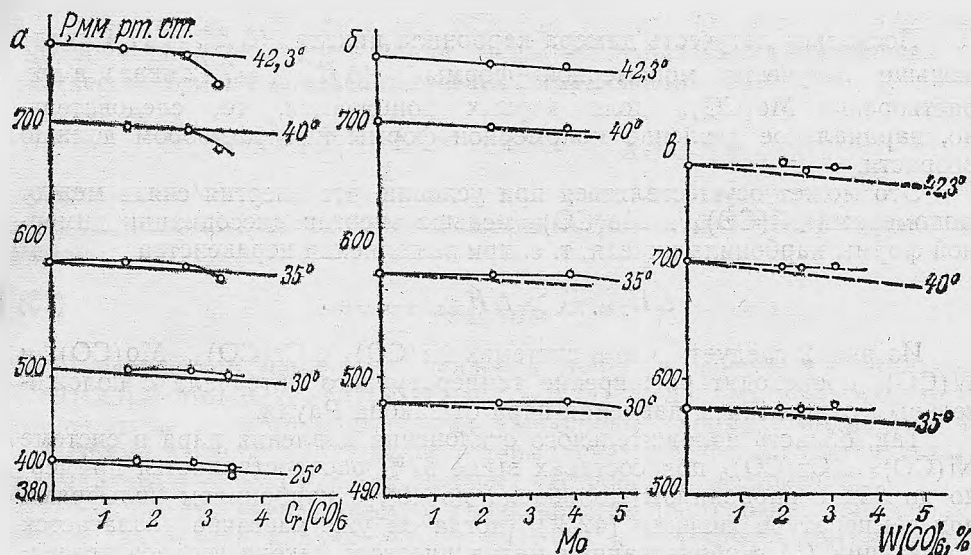
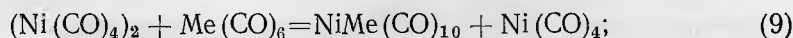
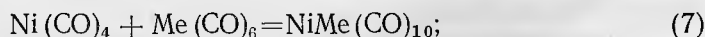


Рис. 2. Изотермы давления пара над растворами карбонила хрома (а), карбонила молибдена (б), карбонила вольфрама (в) в карбониле никеля.

своеобразная инверсия. Это особенно наглядно иллюстрируется системой Ni(CO)_4 — Cr(CO)_6 (рис. 2а). Таким образом, и первый фактор также следует поставить под сомнение. Тем не менее положительное отклонение имеет место во всех системах Ni(CO)_4 с карбонилами металлов шестой группы.

Однако следует отметить, что при анализе отклонений от закона Рауля [13] индивидуальное соединение в жидком состоянии рассматривается состоящим из молекул или катиона и аниона только одного сорта, что согласуется с действительностью крайне редко. В большинстве случаев в расплаве соединение находится не только в мономерной форме, но там присутствуют и более сложные ассоциированные молекулы или комплексные ионы. Так, даже у малополярных молекул Ni(CO)_4 и Fe(CO)_5 в расплаве предполагаются сложные ассоциаты [3]. Поэтому добавление в расплав другого соединения приводит к взаимодействию



и сдвигу равновесия

$$\{(MX)_n\}_ж = \{nMX\}_ж \quad (11)$$

в сторону образования мономерных форм молекул, другими словами, при растворении карбонила $Me(CO)_6$ в карбониле никеля осуществляется процесс

$$\{(Ni_2(CO)_8)\}_ж = \{2Ni(CO)_4\}_ж \quad (12)$$

Поскольку летучесть димера карбонила никеля ($\Delta H_T^\circ = 17,4$ ккал) меньше летучести мономерной формы ($\Delta H_T^\circ = 7,12$ ккал), а при растворении $Me(CO)_6$ доля первых понижается, то, следовательно, парциальное давление мономерной формы над раствором должно возрасти.

Это может осуществляться при условии, что энергия связи между мономерами $Ni(CO)_4$ и $Me(CO)_6$ меньше энергии диссоциации димерной формы карбонила никеля, т. е. при выполнении неравенства

$$\Delta H_{\text{дис. AA}} > \Delta H_{\text{раз. связи AB}} \quad (13)$$

Из рис. 2 следует, что в системах $Ni(CO)_4$ с $Cr(CO)_6$, $Mo(CO)_6$ и $W(CO)_6$ происходит расширение температурного интервала с положительным отклонением давления пара от закона Рауля.

Так, область положительного отклонения давления пара в системе $Ni(CO)_4$ с $Cr(CO)_6$ при составах выше 97% распространяется примерно до 35° , с карбонилем молибдена до 40° , с карбонилем вольфрама при температуре кипения ($42,3^\circ$) (когда он уже частично разлагается по реакции (1) с образованием металлического никеля и окиси углерода); отклонение все еще существенно.

Эту последовательность следует отнести за счет увеличения степени взаимодействия в расплаве с возрастанием атомного номера атома металла $Cr—Mo—W$.

Снижение степени положительного отклонения давления пара от закона Рауля с повышением содержания карбонила металла шестой группы и даже последующее отрицательное отклонение связано с увеличением степени взаимодействия и снижением концентрации более легколетучих мономерных форм карбонила никеля в результате влияния концентрационного фактора.

Снижение доли ассоциированных (димерных) молекул карбонила никеля и увеличение летучести мономерных молекул обуславливает также понижение температуры кипения раствора по сравнению с чистым $Ni(CO)_4$ (см. табл. 5) при растворении менее 3%, например карбонила хрома. Последующее возрастание температуры кипения раствора с увеличением растворимости $Cr(CO)_6$ находится в соответствии с разбавлением и влиянием температурного фактора на устойчивость димера карбонила никеля.

Нарушение неравенства (13) должно непременно привести к изменению области положительного отклонения.

Из неравенства (13) следует, что при выполнении

$$\Delta H_{\text{дис. AA}} \gg \Delta H_{\text{раз. связи AB}}$$

область положительного отклонения будет минимальна.

При условии близости энергии диссоциации более труднолетучих димерных форм $\Delta H_{\text{дис. A}_2} \approx \Delta H_{\text{дис. B}_2}$ положительное отклонение от

закона Рауля должно иметь место в области составов, богатых по компоненту, мономерная форма которых имеет большую летучесть.

Если имеет место образование более легколетучего вещества, чем составляющие

$$\Delta H_{\text{исп. (субл)}} A > \Delta H_{\text{исп. (субл)}} AB;$$

$$\Delta H_{\text{исп. (субл)}} B > \Delta H_{\text{исп. (субл)}} AB,$$

в системе следует ожидать две области положительного отклонения давления пара от закона Рауля. В случае образования соединения с летучестью больше средней летучести составляющих веществ

$$\frac{\Delta H_{\text{исп. (субл)}} A + \Delta H_{\text{исп. (субл)}} B}{2} < \Delta H_{\text{исп. (субл)}} AB$$

в системе возможны три области положительного отклонения от закона Рауля.

Выводы

1. Проведено измерение давления пара в системах $\text{Cr}(\text{CO})_6$ — $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ — $\text{Ni}(\text{CO})_4$ и $\text{W}(\text{CO})_6$ — $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Установлены температуры полного растворения карбониллов хрома, молибдена и вольфрама в карбониле никеля и термодинамические характеристики суммарного процесса парообразования растворов и растворения.

2. Близость энергетических характеристик растворения карбонила хрома, молибдена и вольфрама в $\text{Ni}(\text{CO})_4$ к нулевому значению свидетельствует о незначительной степени взаимодействия в растворе.

3. Положительное отклонение давления пара от закона Рауля связывается с процессом взаимодействия карбонила никеля с карбонилами $\text{Me}(\text{CO})_6$, сдвигающим равновесие $(\text{Ni}(\text{CO})_4)_2 = 2(\text{Ni}(\text{CO})_4)$ в сторону возрастания более летучей мономерной формы.

Литература

- [1] Н. А. Белозерский. Карбонилы металлов. М. 1958. [2] А. К. Баев, В. В. Демьянчук. Совершенствование техники и технологии производств. Тез. докл. Минск, 1967. [3] А. К. Баев. ЖОХ (в печати) [4] С. А. Шукарев, Г. И. Новиков, А. В. Суворов. ЖНХ. 1, 2, 2433 (1956). [5] С. А. Шукарев, Г. И. Новиков, А. В. Суворов, А. К. Баев. ЖНХ. 3, 12, 2630 (1958). [6] Г. И. Новиков, А. К. Баев, О. Г. Поляченко. Химия редких элементов. Л., 1964, 63. [7] А. А. Блоншар. Усп. хим., 7, 1464 (1938); 10, 319 (1941). [8] I. S. Anderson. Quart. I. J. Anorg., 331 (1948). [9] Б. П. Долгов. Методы химического использования окиси углерода. М., 1936. [10] Gemelin-Krautz. Handb. anorg. Chem., 54, 188 (1933). [11] А. К. Баев, Н. А. Белозерский, О. Д. Кричевская. Общая и прикладная химия, 2, 161 (1970). [12] А. К. Баев, В. В. Демьянчук. Общая и прикладная химия, 2, 167 (1970). [13] М. Усанович. ДАН СССР, 120, 6, 1304 (1958).

БИБЛИОТЕКА БТИ
ИЗДАНИИ С. М. НИРОВА