

А. К. БАЕВ, Л. Г. ФЕДУЛОВА, Н. Е. КОЛОВА

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ В СИСТЕМЕ КАРБОНИЛ РЕНИЯ — КАРБОНИЛ НИКЕЛЯ

Качественное рассмотрение системы карбонил никеля — пентакарбонил железа позволило Джонсону [1] высказать мнение относительно образования в ней соединения  $\text{NiFe}(\text{CO})_9$ . Термодинамическое изучение этой системы [2] подтвердило предположение Джонсона и показало, что взаимодействие происходит в различных агрегатных состояниях. Так как изучение растворимости и установление термодинамических характеристик дает возможность выяснить особенности взаимодействия в кристаллическом и расплавленном состояниях, система карбонил никеля — карбонил рения изучена именно с этих позиций.

Исследования проведены статическим методом с мембранным нульманометром [3]. Методика заполнения мембранной камеры и погрешность установленных параметров не отличаются от описанных в наших работах [2, 4].

Исходные вещества свободны от примесей, а состав их соответствует стехиометрии. Тем не менее мы провели дополнительную очистку веществ от возможных примесей. Для удаления следов влаги карбонил никеля выдерживался в течение длительного времени с хлористым кальцием и затем подвергался неоднократной перегонке в вакууме. Полученные данные по давлению пара хорошо сходятся с литературными [5]. Количества исходных смесей для исследования взяты из расчета незначительного изменения состава конденсированной фазы за счет преимущественного испарения карбонила никеля. Давление пара измерено при нагревании и охлаждении системы. Фиксированные значения давления пара отвечают равновесному состоянию, которое достигалось длительным выдерживанием системы при постоянной температуре. Интервал исследований ограничивался температурой начала разложения карбонила никеля ( $42,6^\circ$ ).

Экспериментально полученные значения давления пара хорошо описываются уравнением вида

$$\lg P = \frac{-A}{T} + B \text{ (табл. 1).}$$

На основании приведенных в работе [3] положений из полулогарифмической зависимости давления пара от температуры установлены температуры полного растворения карбонила рения в тетракарбониле никеля. Полученные значения представлены на рис. 1. Относительная растворимость карбонила с температурой возрастает.

Сравнение исследуемой системы с системой карбонил никеля — карбонил марганца [4] показывает, что растворимость последнего соединения ниже, чем растворимость карбонила рения, что является результатом изменения реакционной способности в ряду  $\text{Re} - \text{Mn}$ .

Таблица 1

Система  $\text{Ni}(\text{CO})_4\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 

| Содержание $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ ,<br>вес. % | Температурный<br>интервал | $\lg P = -\frac{A}{T} + \frac{B}{T}$ |      | $\Delta H_T^0$ ,<br>ккал/моль | $\Delta S_T^0$ , э. ед. | $T_{\text{п.р.}}$ |
|------------------------------------------------------|---------------------------|--------------------------------------|------|-------------------------------|-------------------------|-------------------|
| 3,79%                                                | 9,90—42,45                | 1580,32                              | 7,92 | 7,22                          | 23,02                   | —                 |
| 5,02%                                                | 9,85—42,60                | 1613,37                              | 8,02 | 7,38                          | 23,51                   | —                 |
| 6,07%                                                | 9,90—13,80                | 1603,00                              | 7,97 | 7,32                          | 23,29                   | 13,80             |
|                                                      | 13,80—42,35               | 1514,33                              | 7,68 | 6,94                          | 21,99                   |                   |
| 8,63%                                                | 2,45—19,89                | 1614,07                              | 8,03 | 7,38                          | 23,56                   | 19,89             |
|                                                      | 19,89—42,70               | 1501,25                              | 7,64 | 6,86                          | 21,77                   |                   |
| 9,71%                                                | 9,85—20,44                | 1651,39                              | 8,14 | 7,55                          | 24,04                   | 20,44             |
|                                                      | 20,44—42,60               | 1498,27                              | 7,62 | 6,86                          | 21,70                   |                   |
| 9,88%                                                | 7,90—20,85                | 1604,67                              | 8,00 | 7,33                          | 23,35                   | 20,85             |
|                                                      | 20,85—42,50               | 1566,70                              | 7,87 | 7,18                          | 22,87                   |                   |
| 11,91%                                               | 15,50—25,80               | 1611,00                              | 8,14 | 7,36                          | 23,46                   | 25,80             |
|                                                      | 25,80—42,60               | 1501,00                              | 7,65 | 6,86                          | 21,80                   |                   |
| 12,25%                                               | 9,90—25,98                | 1625,30                              | 8,06 | 7,43                          | 23,68                   | 25,98             |
|                                                      | 25,98—42,90               | 1486,67                              | 7,59 | 6,79                          | 21,54                   |                   |
| 16,55%                                               | 0,50—30,38                | 1662,17                              | 8,15 | 7,60                          | 24,10                   | 30,38             |
|                                                      | 30,38—42,70               | 1573,26                              | 7,86 | 7,20                          | 22,79                   |                   |
| 20,00%                                               | 0,50—33,36                | 1623,84                              | 8,04 | 7,43                          | 23,63                   | 33,36             |
|                                                      | 33,36—42,60               | 1573,40                              | 7,88 | 7,20                          | 22,88                   |                   |
| 23,88%                                               | 0,40—37,98                | 1600,21                              | 7,97 | 7,32                          | 23,74                   | 37,98             |
|                                                      | 37,98—42,60               | 1472,09                              | 7,56 | 6,73                          | 21,36                   |                   |

Примечание: в 1-й и 2-й строке значения приведены при полном растворении; в следующих строках в числителе приводятся данные в присутствии твердой фазы, в знаменателе — при полном растворении, значения  $T_{\text{п.р.}}$  приведены в присутствии твердой фазы.

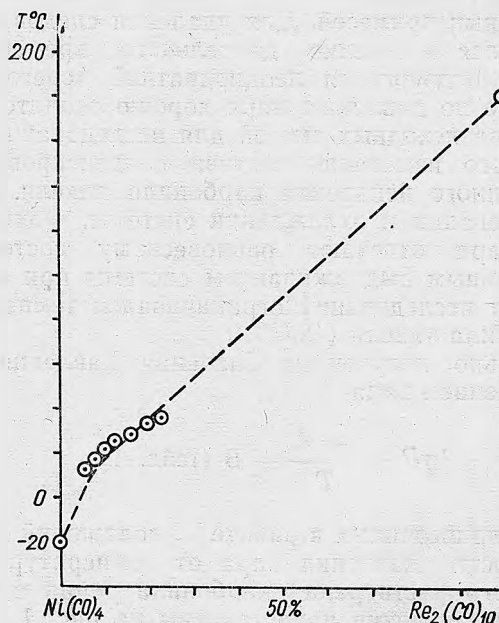
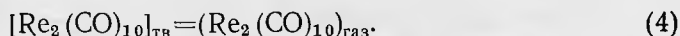
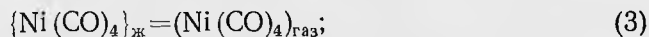
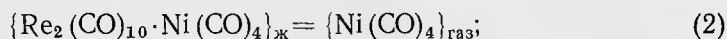


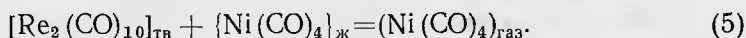
Рис. 1. Растворимость карбонила рения в карбониле никеля

Для установления термодинамических характеристик растворения были использованы данные по давлению пара.

Одновременное присутствие в мембранной камере двух веществ в различных агрегатных состояниях и с резко различной летучестью позволяет описать равновесие в системе следующей схемой:



В исследованном интервале температур процесс (4) практически не осуществляется. Поэтому, если не учитывать изменение термодинамического потенциала с температурой и растворимостью, равновесие в системе следует описать процессом



Было показано, что такое приближение не превышает величину погрешности опыта [4]. Термодинамические характеристики суммарного процесса парообразования в жидкой фазе и в смеси с кристаллическим карбонилем рения представлены в табл. 1. Погрешность устанавливалась по разбросу экспериментальных точек на графике зависимости

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

Несмотря на малую погрешность полученных значений  $\Delta H_T^\circ$  и  $\Delta S_T^\circ$ , не представляется возможным высказать суждение о характере зависимости этих величин. Поэтому мы склонны пользоваться их средними значениями. Учитывая хорошую сходимость экспериментальных данных и большое число измеренных значений давления пара в исследуемом интервале температур, мы считаем нецелесообразным использовать метод наименьших квадратов для установления  $\Delta H$  и  $\Delta S$  парообразования и их погрешностей.

Средние величины термодинамических характеристик из 11 опытов описываются уравнением

$$\Delta Z_T^0 = (7390 \pm 80) - (23,58 \pm 0,23) \cdot T \quad (T=0,5 - 38^\circ\text{C}). \quad (6)$$

Для установления теплоты и энтропии растворения карбонила рения в карбониле никеля были использованы уравнение (6) и термодинамические характеристики процесса (3):

$$\Delta Z_T^0 = (7120 \pm 50) - (22,63 \pm 0,15) \cdot T. \quad (7)$$

Свободная энергия растворения, рассчитанная по разности уравнений (6) и (7), равна

$$\Delta Z_T^0 = (270 \pm 80) - (0,93 \pm 0,23) \cdot T \quad (T=0,5 - 38^\circ\text{C}). \quad (8)$$

Если принять изобарный потенциал растворения при температуре плавления карбонила никеля ( $19,29^\circ\text{C}$ ) [6] равным нулю, можно вычислить энтропию этого процесса. Она равна приблизительно 1,07 э. е., что хорошо согласуется с экспериментальной величиной ( $\approx 1,16$  э. е.). Это

позволяет воспользоваться полученными значениями растворимости (см. табл. 1) для экстраполяции их на температуру плавления карбонил рения с целью установления линии ликвидуса системы  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ — $\text{Ni}(\text{CO})_4$ . Предполагаемая диаграмма плавкости представлена на рис. 2.

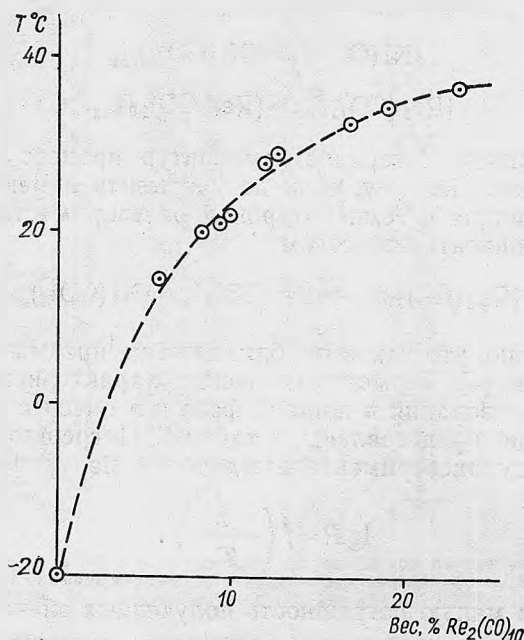


Рис. 2. Диаграмма плавкости системы карбонил рения — карбонил никеля

Высказанные суждения подтверждаются экспериментальным материалом по изучению других карбонильных систем [7].

#### Л и т е р а т у р а

- [1] J. Dewar, H. O. Jones. Proc. Roy Soc., **76**, 558 (1905). [2] А. К. Баев. ДАН БССР, **12**, 10, 918 (1968). [3] А. К. Баев, С. Е. Орехова, Л. Г. Федулова. IV Всесоюзное совещание по термографии. Тез. докл. (25—28 марта 1969 г.). М., 1969. [4] А. К. Баев. ЖОХ, **38**, 10, 2198 (1968). [5] А. К. Баев, В. В. Демьянчук, Г. Мирзоев, Н. Е. Колобова. ЖНХ (в печати). [6] Н. А. Белозерский. Карбонилы металлов. М., 1968. [7] Л. Г. Федулова, С. Е. Орехова. Общая и прикладная химия, **3**, 97 (1970); В. В. Демьянчук. Там же, 161. (Обе указанные работы выполнены при научном руководстве и соавторстве А. К. Баева. — Прим. ред.)