

А. К. БАЕВ, В. В. ДЕМЬЯНЧУК

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КАРБОНИЛОВ ХРОМА И ВОЛЬФРАМА

Из всех карбонильных соединений наиболее изучены карбонилы хрома, молибдена, вольфрама. Для них имеются данные по давлению пара, термодинамические характеристики процесса сублимации, теплоты и энтропии образования [1].

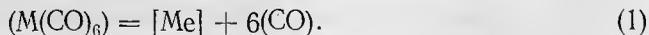
Хотя экспериментальные данные разных авторов имеют независимое происхождение и находятся в удовлетворительном соответствии между собой, не представляется возможным установить последовательность в изменении термодинамических характеристик для процесса сублимации по мере возрастания массового числа в ряду Cr—Mo—W. Кроме того, наличие полимеризации у карбонила молибдена [2] позволяет предполагать ее также у карбониллов хрома и вольфрама, и в этом отношении крайне интересно определение среднего молекулярного веса.

В связи с этим нами было проведено измерение давления пара тензиметрическим методом с мембранным нуль-манометром, позволяющим в рамках одного прибора установить зависимость $P=f(T)$ в широком интервале температур и давлений с одновременным определением среднего молекулярного веса [3].

Исследования проводились на установке, описанной в работе [4].

Так как карбонилы хрома и вольфрама выше 100° испытывают частичное разложение [5, 6], мы провели изучение влияния окиси углерода и металлической поверхности соответствующего металла на процесс разложения их карбонильных соединений. Исследования проводились на подьеме температур, скорость нагревания термостата была одинаковой во всех опытах.

Перед каждой последующей серией опытов в мембранной камере устанавливалось давление окиси углерода (P^*), образовавшейся в результате частичного разложения карбонила:



Это давление учитывалось в последующей серии на основании закона газового расширения.

Если дальнейшее разложение карбонила заторможено появившейся окисью углерода (P^*), то давление карбонила металла равно

$$P_{T M(CO)_6} = P_{\text{общ}} - P_T^* \quad (2)$$

и должно быть одинаковым при заданной температуре, независимо от давления окиси углерода.

Однако, как видно из рис. 1, с увеличением давления окиси углерода $P_{M(CO)_6}$ при постоянной температуре не остается постоянным, что следует

отности за счет каталитического влияния мелкодисперсного металлического порошка хрома на процесс (1). Это предположение подтверждается данными, полученными в отсутствие исходного давления окиси углерода без металлической поверхности хрома и с ее участием (рис. 2). Из сопоставления рис. 1 и 2 можно заключить, что заметное разложение

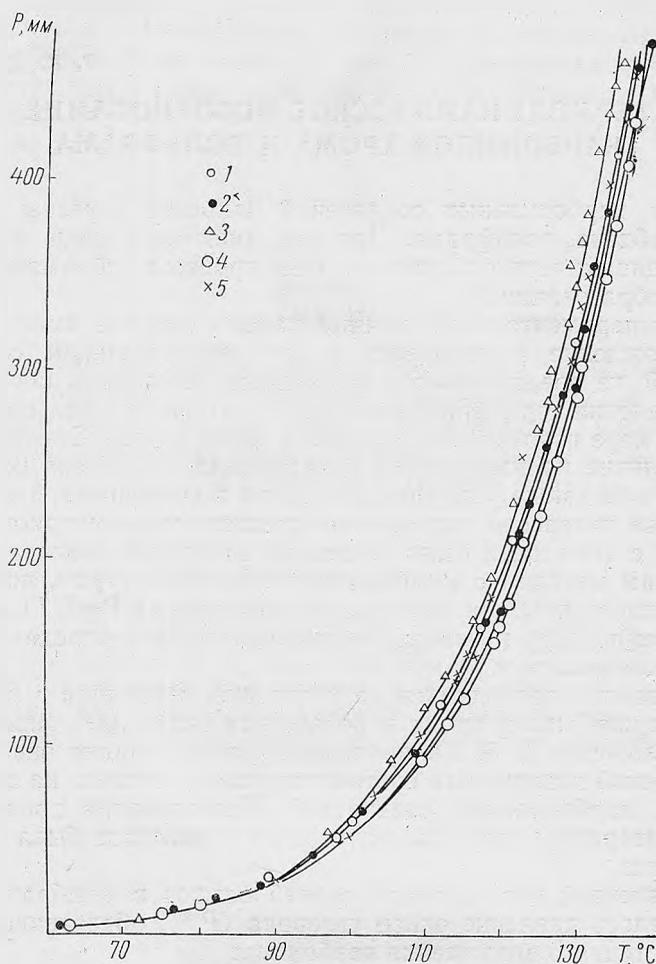


Рис. 1. Зависимость $P=f(T^\circ)$ для карбонила хрома в присутствии окиси углерода.

Давление окиси углерода при $T=100^\circ\text{C}$ равно:

1 — 215,5 мм рт. ст.; 2 — 35,0 мм рт. ст.; 3 — 21,8 мм рт. ст.; 4 — 7,33 мм рт. ст.; 5 — 42,0 мм рт. ст.

карбонила хрома начинается выше 90° . Присутствие в системе окиси углерода пассивирует процесс (1), и разложение становится заметно выше 145° . Естественно, что при одинаковом давлении каталитическое влияние металлического хрома должно находиться в зависимости от величины его поверхности. Эти особенности были учтены при исследовании.

Предварительные изучения карбонила вольфрама подтвердили эти положения, с той только разницей, что его заметное разложение начинается выше 170° при $P_{\text{M}(\text{CO})_6} > 100$ мм рт. ст. (рис. 3).

В табл. 1 приведена лишь часть полученных данных по давлению пара карбониллов хрома и вольфрама. Все они хорошо описываются следующими уравнениями:

для карбонила хрома

$$\lg P_{\text{мм рт. ст.}} = -\frac{3575,9}{T} + 11,349, \quad (3)$$

для карбонила вольфрама

$$\lg P_{\text{мм рт. ст.}} = -\frac{3886,394}{T} + 11,538. \quad (4)$$

Вычисленные по уравнению $\lg P = (1/T^\circ \text{К})$ значения ΔH_T° и ΔS_T° сублимации для всех серий кривых зависимости $P=f(T)$ представлены в табл. 2, из которой видно, что они находятся в хорошем соответствии между собой как для карбонила хрома, так и для карбонила вольфрама. Несоответствие термодинамических характеристик, полученных нами, ли-

Давление пара карбониллов хрома и вольфрама

Таблица 1

Хром				Вольфрам			
$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{мм рт.ст.}$						
62,8	4,8	42,9	4,1	96,2	6,8	74,6	1,6
75,3	11,4	68,0	11,86	99,7	11,1	81,8	5,8
81,0	17,2	102,5	70,7	106,7	18,3	90,2	8,4
90,0	30,1	108,5	91,9	113,5	25,3	94,8	11,7
100,2	51,4	111,8	108,4	117,0	30,9	101,8	15,8
101,1	56,5	114,0	123,3	121,6	44,4	107,3	23,3
109,0	93,4	116,0	149,5	132,6	82,5	112,1	29,5
113,0	113,3	117,5	150,9	139,8	127,2	115,4	37,1
115,0	125,4	119,5	169,1	145,6	170,1	128,8	77,5
116,7	149,8	121,6	188,8	148,4	196,0	134,2	104,0
118,8	156,5	123,4	205,4	151,5	232,4	137,1	122,0
119,4	163,1	124,8	224,2	153,5	258,4	143,4	168,8
120,8	174,8	126,3	238,8	155,0	279,2	147,0	201,1
123,0	209,5	127,0	249,0	158,5	333,8	150,7	239,9
125,0	223,3	128,7	269,6	159,3	*338,6	151,5	250,1
127,3	251,3	129,5	282,3	161,0	344,7	153,7	277,9
130,0	287,2	130,5	295,6	162,8	344,4	155,2	296,4
131,4	307,8	131,6	312,3	163,2	348,5	155,6	301,2
133,7	347,7	132,7	328,1	165,3	347,8	157,8	324,3
135,0	376,4	133,5	337,2	169,2	354,3	159,4	*338,8
136,8	408,1	134,5	349,4	173,8	362,9	163,3	345,3
138,2	433,4	135,2	357,7	177,3	370,2	164,6	348,2
139,8	468,1	136,2	369,6	179,7	378,7	167,8	360,1
141,0	487,7	138,0	*380,8	181,3	382,4	170,7	370,7
142,2	*492,3	139,8	384,7	181,6	392,7	177,2	391,9
142,2	509,7	142,0	387,8	186,7	*430,3	184,6	*437,5
142,4	523,8	144,8	394,4				
145,6	529,6	146,8	397,9				
149,0	538,0	149,0	*404,3				
154,0	*548,9						

* Ненасыщенный пар в указанном интервале.

тературным (табл. 3) мы относим за счет менее точных исследований в работах [5, 7—10]. Это связано с тем, что в работах [7—10] поправка на разложение карбонила вообще не вводилась, а в [5] учитывалось все ко-

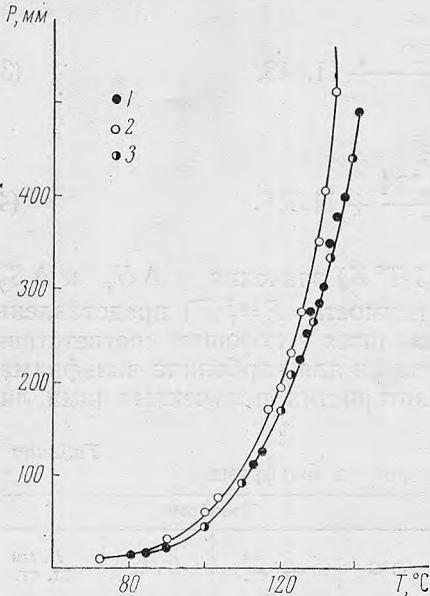


Рис. 2. Зависимость $P=f(T^\circ)$ для карбонила хрома в присутствии металлического зеркала: 1 — давление пара над $\text{Cr}(\text{CO})_6$ в отсутствие металлического хрома; 2 — суммарное давление над $\text{Cr}(\text{CO})_6$ в присутствии металлического хрома; 3 — истинное давление пара.

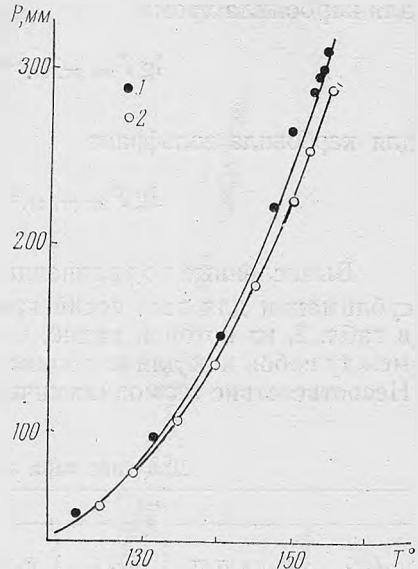


Рис. 3. Зависимость $P=f(T^\circ)$ для карбонила вольфрама в присутствии окиси углерода. Давление окиси углерода при $T=100^\circ\text{C}$ равно: 1 — 230 мм рт. ст.; 2 — истинное давление карбонила вольфрама.

Таблица 2

Термодинамические характеристики сублимации карбонила хрома и вольфрама

Температурный интервал	$\text{Cr}(\text{CO})_6$		Температурный интервал	$\text{W}(\text{CO})_6$	
	ΔH_T° , ккал/моль	ΔS_T° , кал/моль·град		ΔH_T° , ккал/моль	ΔS_T° , кал/моль·град
25—151	$16,00 \pm 1,2$	$37,65 \pm 0,50$	50—178	$17,70 \pm 0,80$	$39,40 \pm 0,20$
22—154	$16,60 \pm 1,3$	$39,25 \pm 0,50$	65—179	$17,98 \pm 0,40$	$40,07 \pm 1,20$
26—151	$16,48 \pm 0,20$	$39,10 \pm 0,55$	70—187	$18,58 \pm 0,14$	$41,47 \pm 0,35$
22—153	$15,98 \pm 0,15$	$37,90 \pm 0,40$	75—175	$17,69 \pm 0,80$	$39,33 \pm 0,35$
22—148	$16,40 \pm 5,60$	$39,15 \pm 1,60$	60—186	$18,66 \pm 0,30$	$41,58 \pm 0,90$
22—165	$16,20 \pm 0,25$	$38,25 \pm 0,65$	60—185	$17,44 \pm 0,05$	$38,85 \pm 0,15$
22—150	$16,38 \pm 0,30$	$28,70 \pm 0,50$	65—177	$17,70 \pm 0,80$	$39,44 \pm 1,20$
26—150	$17,05 \pm 0,35$	$40,30 \pm 0,15$	69—168	$17,84 \pm 0,50$	$39,71 \pm 1,00$
25—140	$15,95 \pm 0,25$	$37,90 \pm 0,60$			

Средние арифметические значения

22—154	$16,36 \pm 0,25$	$38,75 \pm 0,80$	50—187	$17,78 \pm 0,15$	$39,60 \pm 0,30$
--------	------------------	------------------	--------	------------------	------------------

Литературные данные

[2] [3]	17,18	39,79	[2] [3]	17,71	39,53
[6]	16,57	39,30	[6]	16,66	36,92

личество окиси углерода, образовавшееся при охлаждении системы, однако не учитывалось каталитическое влияние металлической поверхности. Конечные данные в отмеченных статьях зависели от времени нагрева и охлаждения системы и от количества образовавшегося металла.

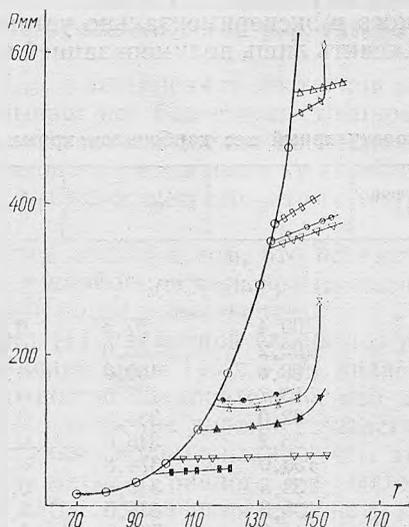


Рис. 4. Зависимость истинного давления пара карбонила хрома от температуры по литературным данным.

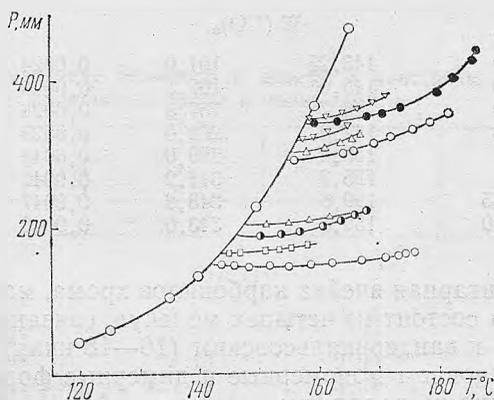


Рис. 5. Зависимость истинного давления пара карбонила вольфрама от температуры по экспериментальным данным.

Вычисленные по уравнениям (3, 4) гипотетические температуры кипения карбониллов хрома и вольфрама соответственно равны 149,9 и 175,7°. Установленные по рис. 4, 5 температуры и давления пара полной сублимации позволили провести расчет плотности пара и среднего молекулярного веса $\text{Cr}(\text{CO})_6$ и $\text{W}(\text{CO})_6$. Вычисленные значения представлены в табл. 3.

Полученные значения молекулярного веса в случае $\text{Cr}(\text{CO})_6$ отличаются от теоретического (220,06) на 4—20 и для $\text{W}(\text{CO})_6$ (351,97) на

16—50 единиц. Поскольку абсолютная погрешность при определении молекулярного веса в основном зависит от точности измерения давления пара, которое может быть только завышенным, а следовательно, $M_{\text{сред}}$ заниженным (если по каким-то неучтенным причинам не было точно установлено образующееся по реакции (1) давление окиси углерода), несоответствие теоретического и экспериментально установленного молекулярного веса можно объяснить лишь полимеризацией в парах.

Таблица 3

Средний молекулярный вес карбониллов хрома и вольфрама

Навеска	Объем мембранной камеры, мл	$T, ^\circ\text{C}$	P , мм рт. ст.	Плотность	M средняя
$\text{Cr}(\text{CO})_6$					
0,0352	63,7	100,4	57,5	0,0006	223,74 ± 5,15
0,0160	25,6	102,2	65,0	0,0006	224,93 ± 1,20
0,0243	25,6	109,8	100,0	0,0009	226,56 ± 8,04
0,0298	25,6	113,7	123,5	0,0012	225,73 ± 5,91
0,0744	23,90	132,0	324,0	0,0031	242,60 ± 4,42
0,0757	23,90	133,2	346,6	0,0032	231,43 ± 3,96
0,0791	23,90	135,0	374,8	0,0033	224,60 ± 3,89
0,0760	23,90	133,5	349,8	0,0031	230,39 ± 4,12
0,1465	32,95	135,9	465,0	0,0045	243,76 ± 2,97
0,1476	32,95	141,25	507,0	0,0044	228,19 ± 2,74
0,1471	32,95	141,25	507,0	0,0045	227,42 ± 2,73
0,1488	32,95	141,8	520,5	0,0045	224,38 ± 2,67
$\text{W}(\text{CO})_6$					
0,0653	27,0	143,25	161,0	0,0024	389,85 ± 3,55
0,0696	27,0	145,6	167,5	0,0026	401,65 ± 3,70
0,0743	27,0	146,7	187,5	0,0028	384,04 ± 3,40
0,0787	27,0	147,8	202,0	0,0029	378,54 ± 5,70
0,2363	51,5	155,4	299,0	0,0046	409,88 ± 4,46
0,2382	51,5	155,7	311,2	0,0046	397,24 ± 3,60
0,3525	75,35	159,6	343,8	0,0047	367,00 ± 2,27
0,2495	51,50	159,8	343,0	0,0048	381,12 ± 3,27

Так как элементарная ячейка карбониллов хрома, молибдена [6] и, вероятно, вольфрама состоит из четырех молекул, связанных между собой связями, близкими к вандерваальсовским (16—18 ккал), их пары должны содержать в основном мономерные и димерные формы. При этом не исключена возможность появления в парах и более сложных молекул, например тримерных, однако их концентрация не может быть существенной. Поэтому во всех последующих расчетах мы учитываем только мономерные и димерные формы.

Основываясь на симметричности молекул карбониллов хрома, молибдена и вольфрама, можно предположить, что их дипольные моменты близки к нулю. В связи с этим появление в парах димерных молекул следует отнести за счет влияния фактора давления, обуславливающего асимметричность молекул и упрочняющего вандерваальсовские связи между ними. Это подтверждается данными, представленными на рис. 4, 5. При давлениях около 50 мм рт. ст. (рис. 4) в области ненасыщенного состояния (100—150°) давление пара вплоть до 145° изменяется по закону газового расширения. Из-за неосуществимости процесса (1) и ма-

лого парциального давления димера изменение давления пара за счет процесса

$$(M_2(\text{CO})_{12}) = 2(M(\text{CO})_6) \quad (5)$$

находится в пределах погрешности регистрирующего прибора ($\pm 0,5$ мм рт. ст.).

С возрастанием $P_{\text{общ}}$ в насыщенном состоянии в ненасыщенной области процесс (5) оказывает все более существенное влияние. Именно этим обусловлено соответствие изменения давления пара в ненасыщенном состоянии закону газового расширения (у карбонила вольфрама при давлении 150 мм рт. ст.) и несоответствие этому закону при более высоких давлениях пара.

Различие заключается только в том, что вследствие более высокой степени полимеризации у карбонила вольфрама такое отклонение от закона газового расширения более существенно.

Протекание процесса (1) с заметной скоростью у карбониллов хрома и вольфрама (соответственно выше 140 и 170°) является результатом их низкой термической прочности. Следовательно, при давлениях окиси углерода ниже равновесного значения должно осуществляться относительно большее снижение степени полимеризации, чем это имеет место при давлении пара карбонила металла, равного 300—600 мм рт. ст.

Представленные в табл. 3 значения среднего молекулярного веса и давление пара при температуре полного испарения использованы для расчета состава пара по уравнениям, взятым из работы [4]. Полученные значения давления пара мономера и димера карбониллов металлов, усред-

Таблица 4

Парциальные давления мономера и димера и константы диссоциации карбонила хрома и вольфрама

T, °C	$P_{\text{общ}}$	$P_{\text{мон}}$	$P_{\text{дим}}$	$K_p = \frac{P_{\text{мон}}^2}{P_{\text{дим}} \cdot 760}$
	мм рт. ст.			
Cr(CO) ₆				
100,4	57,5	56,52	0,98	4,294
102,2	65,0	63,57	1,43	3,718
109,8	100,0	97,10	2,90	4,278
113,7	123,5	120,29	3,21	5,931
132,0	324,0	290,63	33,37	3,330
133,2	346,6	328,58	18,02	7,886
133,5	349,8	333,36	16,44	8,899
135,9	465,0	414,78	50,22	4,508
141,8	520,5	468,97	51,53	5,615
W(CO) ₆				
143,25	161,0	143,61	17,39	1,561
145,6	167,5	143,79	23,71	1,148
146,7	187,5	170,35	17,15	2,226
147,8	202,0	186,68	15,32	2,993
155,4	299,0	249,70	49,30	1,664
155,7	311,2	271,06	40,14	2,408
159,6	343,8	328,99	14,80	9,622
159,8	343,0	314,47	28,53	4,561

Таблица 5

Термодинамические характеристики процессов сублимации и диссоциации карбониллов металлов

Процесс	Температурный интервал	$\lg P_{\text{мм рт. ст.}} = -\frac{A}{T} + B$		ΔH_T° , ккал/моль	ΔS_T° , эн. ед.
		A	B		
$[\text{Cr}(\text{CO})_6] = (\text{Cr}(\text{CO})_6)^*$	42—154	3575,011	11,3398	$16,36 \pm 0,25$	$38,7 \pm 0,80$
$[\text{Cr}(\text{CO})_6] = (\text{Cr}(\text{CO})_6)_{\text{мон.}}$	100—142	2519,339	8,6649	$11,53 \pm 0,16$	$28,4 \pm 0,40$
$2[\text{Cr}(\text{CO})_6] = (\text{Cr}_2(\text{CO})_{12})$	100—142	5393,883	14,492	$24,68 \pm 0,5$	$53,10 \pm 2,0$
$(\text{Cr}_2(\text{CO})_{12}) = 2(\text{Cr}(\text{CO})_6)^{**}$	100—142	1271,074	6,150	$5,81 \pm 1,5$	$28,10 \pm 2,0$
$[\text{Mo}(\text{CO})_6] = (\text{Mo}(\text{CO})_6)^*$	70—137	—	—	$16,42 \pm 0,10$	$38,35 \pm 0,25$
$[\text{Mo}(\text{CO})_6] = (\text{Mo}(\text{CO})_6)_{\text{мон.}}$	70—140	—	—	$13,00 \pm 0,30$	$29,70 \pm 0,50$
$2[\text{Mo}(\text{CO})_6] = (\text{Mo}_2(\text{CO})_{12})$	70—140	—	—	$32,40 \pm 0,50$	$71,8 \pm 2,0$
$(\text{Mo}_2(\text{CO})_{12}) = 2(\text{Mo}(\text{CO})_6)^{**}$	118—130	—	—	$9,50 \pm 1,0$	$27,4 \pm 2,0$
$[\text{W}(\text{CO})_6] = (\text{W}(\text{CO})_6)^*$	60—160	3886,39	11,538	$17,78 \pm 0,15$	$39,60 \pm 0,30$
$[\text{W}(\text{CO})_6] = (\text{W}(\text{CO})_6)_{\text{мон.}}$	143—160	3792,30	11,272	$17,32 \pm 0,04$	$38,40 \pm 0,10$
$2[\text{W}(\text{CO})_6] = (\text{W}_2(\text{CO})_{12})$	143—160	4415,30	11,755	$18,91 \pm 0,35$	$37,8 \pm 0,70$
$(\text{W}_2(\text{CO})_{12}) = 2(\text{W}(\text{CO})_6)^{**}$	143—160	3600,6	8,891	$16,5 \pm 0,5$	$40,7 \pm 0,90$

* Суммарный процесс сублимации.

** Коэффициенты отвечают уравнению $\lg K_{\text{равн}} = -\frac{A}{T} + B$, давление, атм.

ненные по методу наименьших квадратов, приведены в табл. 4. Они использованы для расчета констант равновесия процесса (5). Давления пара для процесса сублимации мономера и димера уточнены по константам равновесия процесса (5); они хорошо описываются логарифмическим уравнением

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

коэффициенты которого приведены в табл. 6.

В этой таблице представлены термодинамические характеристики для различных процессов карбенилов хрома, молибдена и вольфрама.

Как следует из таблицы, энтальпия сублимации мономера меньше соответствующего значения для суммарного процесса сублимации, т. е.

$$\Delta H_{T_{\text{суб.мон}}}^{\circ} < \Delta H_{T_{\text{суб. суммар. проц.}}}^{\circ} \quad (7)$$

что связано с низким содержанием в парах димерных форм. Уменьшение энергии сублимации димера в ряду Cr — Mo — W приводит к снижению разности в значениях обоих членов неравенства (7) в той же последовательности. Одновременно с этим выполнение неравенства

$$\Delta H_{T_{\text{суб. дим}}}^{\circ} > \Delta H_{T_{\text{дисс. дим}}}^{\circ} \quad (8)$$

у карбенилов хрома, молибдена и вольфрама объясняет низкое содержание в парах димерных форм, концентрация которых также возрастает в ряду Cr — Mo — W по причине снижения разности в данном неравенстве.

Таблица 6

Термодинамические характеристики карбенилов хрома, молибдена и вольфрама

Соединения	ΔH_T° сублим.	ΔH_T° дис. дим	Образование из [M] и (CO)			
			ΔH_{298}°	ΔS_T°	газообразные	
					ΔH_T° , ккал/моль	ΔS° , эн. ед.
Cr(CO) ₆	16,36	9,5	-89,27	77,0	77,90	38,4
Mo(CO) ₆	16,48	9,5	-79,35	78,17	62,87	39,8
W(CO) ₆	17,78	16,5	-66,79	79,30	49,00	39,8

Из табл. 5 также следует, что полученные термодинамические характеристики находятся в хорошем соответствии с увеличением массового числа в ряду Cr — Mo — W и с теплотами образования (табл. 6) [11]. В этой таблице приведены также термодинамические характеристики для паробразования карбенилов металлов, вычисленные по данным работы [11].

Симбатный характер изменения теплот сублимации для суммарного процесса и мономера, с одной стороны, и теплот образования карбенилов металлов, с другой, в рассматриваемой последовательности связано с различной степенью локализации энергии у карбенилов хрома, молибдена, вольфрама и снижения в этом ряду единичной энергии связи по мере уменьшения энергии ионизации атома металла.

Уменьшение в этом ряду степени локализации энергии в молекуле

приводит к возрастанию энергии межмолекулярного взаимодействия в кристаллическом, а также в парообразном состояниях. Это непременно должно привести к повышению энергии сублимации по причине увеличения энергии взаимодействия с молекулами элементарной ячейки и с молекулами дальнего порядка. Именно это, по нашему мнению, является причиной возрастания энергии диссоциации димерных молекул и уменьшения их теплот сублимации в ряду хром — вольфрам.

Таблица 7

Удельная теплота сублимации карбониллов металлов

Соединения	h	ΔH_T° дис. дим, ккал/моль	$\frac{\Delta H_T^{\circ} M(\text{CO})_n}{n}$
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	89,1	9,5	15,27
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	97,5	8,6	11,80
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	110,0	9,1	10,86
$\text{Mo}(\text{CO})_6$	132,0	9,5	12,33
$\text{W}(\text{CO})_6$	164,7	16,5	10,83

Это подтверждается данными табл. 7, в которой приведена удельная теплота сублимации (h) кристаллической структуры в относительных единицах для процесса сублимации:

$$h_{\text{субл}} = \frac{\Delta H_T^{\circ} \text{суб} \cdot n}{\Delta H_{298}^{\circ} \text{образ}},$$

где n — число молекул окиси углерода в молекуле карбонила.

Из таблицы также следует, что при сублимации более существенное преобразование кристаллической структуры испытывают карбонилы молибдена и вольфрама. Удельная теплота сублимации следует возрастанию энергии диссоциации димера и уменьшению энергии на связевой промежуток, т. е. связь между молекулами у $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ и $\text{Fe}(\text{CO})_5$ менее прочна, чем у $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и $\text{W}(\text{CO})_6$.

Выводы

1. Измерено давление насыщенного пара карбониллов хрома и вольфрама в интервале температур 42—154°, 60—160° и соответственно давлений 42—154 мм и 60—160 мм рт. ст. Установлены значения средних молекулярных весов и показано, что рассматриваемые карбонильные соединения частично полимеризованы в парах.

2. Установлены термодинамические характеристики процесса сублимации мономера и димера и диссоциации последней.

Литература

- [1] M. M. Windsor, A. A. Blanchard. J. A. C. S., 56, 823 (1934). [2] А. К. Баев, Н. А. Белозерский, О. Д. Кричевская. В этом сб., стр. 167. [3] С. А. Шукарев, Г. И. Новиков, А. В. Суворов, А. К. Баев. ЖНХ, 3, 12, 2632 (1958). [4] А. К. Баев. В этом сб., стр. 152. [5] Т. Н. Резухина, В. В. Швырев. Вестн. Моск. ун-та, сер.хим, 6, 41 (1952). [6] Н. А. Белозерский. Карбонилы металлов. М., 1958. [7] W. Hieber, E. Romberg. Z. anorg. Chem., 221, 321 (1935). [8] W. Hieber, E. Romberg. Z. anorg. Chem., 221, 332 (1935). [9] J. J. Lander, L. H. Germer. Metals Technology, september, 2259 (1947). [10] W. Hieber, E. Romberg. Z. anorg. Chem., 221, 349 (1935). [11] Д. Н. Астров, Е. С. Шукевич, К. А. Шарифов. ЖФХ, 29, 3, 424 (1955).