

А. К. БАЕВ

ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ ПЕНТАКАРБОНИЛ ЖЕЛЕЗА — КАРБОНИЛ НИКЕЛЯ

Под воздействием света индивидуальный пентакарбонил железа разлагается с образованием девятикарбонила и окиси углерода [1]. При облучении раствора пентакарбонилем железа в карбониле никеля кристаллы девятикарбонила железа не появляются. Дьюар [2—4] связывает это с образованием соединения $\text{FeNi}(\text{CO})_9$.

Однако, согласно существующему в литературе мнению, соединения, центральный атом которых имеет электронную структуру инертного газа, не способны образовывать полимерные и комплексные соединения. Поэтому предположение Дьюара не находит себе подтверждения.

Для выяснения возможности комплексообразования в системе $\text{Fe}(\text{CO})_5$ — $\text{Ni}(\text{CO})_4$ интересно провести изучение диаграммы плавкости, давления и состава пара.

Исследование диаграммы плавкости проводилось на термографе с двумя хромель-алюмелевыми термопарами, соединенными по дифференциальной схеме. Раствор требуемого состава готовился из предварительно осушенных карбониллов металлов с таким расчетом, чтобы общее количество раствора не было меньше 20 г. Из приготовленной смеси отбиралось 0,15—0,25 г для заполнения термографических ампул. После тщательного охлаждения твердой углекислотой воздух эвакуировался, и ампула герметизировалась. Визуальные наблюдения показали, что вещество в ампулах не изменяется в течение нескольких дней и даже месяцев.

Ампула с исследуемым веществом устанавливалась в специальную печь, снабженную устройством для охлаждения до -78° .

Результаты термографического исследования системы пентакарбонила железа с карбонилем никеля приведены в табл. 1 и на рис. 1.

Таблица 1

Температуры фазовых переходов
в системе пентакарбонил железа — карбонил никеля

Содержание $\text{Fe}(\text{CO})_5$		Фазовые переходы при $T, ^\circ\text{C}$	
вес. %	мол. %	I	II
100	100	-20,8	—
88,47	86,95	-16,1	-33,4
75,53	72,90	-14,7	-31,4
69,80	66,90	-13,3	-25,0
59,65	56,35	-15,0	-46,5
50,12	46,70	-14,8	-40,9
45,50	42,25	-15,7	—
14,90	13,25	-16,1	-34,9
5,95	5,23	-18,2	-32,6
0,00	0,00	-19,29	—

Таблица 2

Общее давление пара над растворами пентакарбонила железа и карбонила никеля

Т, °С	Давление пара ($P_{\text{общ}}$) над составом раствора, мм рт. ст.											Fe(CO) ₅
	Ni(CO) ₄	14,91	27,05	34,60	48,66	53,35	53,55	75,53	88,47	94,51	95,09	
		13,25	24,43	31,56	45,53	49,92	50,12	72,90	86,99	93,75	94,32	
0	144,2	120,2	108,9	104,0	88,5	77,8	80,4	54,5	42,5	45,3	45,3	6,4
5	166,3	151,4	137,1	133,4	110,9	97,7	104,7	66,4	54,45	53,83	53,83	9,4
10	208,9	188,8	171,0	166,0	138,0	122,0	125,0	81,8	65,8	64,0	64,0	12,65
15	259,1	233,9	212,3	205,1	170,6	154,9	151,9	99,3	78,9	75,2	75,2	16,9
20	320,3	286,4	260,0	251,2	208,2	186,2	189,2	120,8	92,9	88,1	88,1	22,4
25	394,5	350,8	318,4	306,2	253,5	227,0	230,7	145,2	110,9	102,6	102,6	29,31
30	480,8	425,6	395,4	371,1	306,2	276,4	278,6	175,4	130,6	118,6	118,6	38,1
35	582,1	513,5	466,7	446,2	368,5	333,4	335,7	208,4	153,1	136,8	136,8	49,1
40	699,0	614,5	557,2	532,1	439,0	400,4	400,4	248,9	182,0	162,2	162,2	62,7
45	836,6	733,0	663,7	632,4	512,2	476,4	476,4	292,4	216,3	192,3	188,4	79,6
50	995,4	868,0	792,5	747,3	615,2	564,3	561,0	343,6	255,3	225,9	220,8	100,0
55	1178	1026	926,8	879,0	721,9	665,3	658,5	402,7	299,9	263,9	258,2	125,0
60	1387	1200	1087	1029	845,3	780,7	749,9	468,8	351,2	307,6	299,9	155,2

Примечание. В числителе весовые проценты, в знаменателе — молярные.

Как видно, в системе имеет место образование полого максимума с вершиной в области 50 мол.%, что, вероятно, следует объяснить образованием соединения типа $\text{FeNi}(\text{CO})_9$. Такое предположение находится в соответствии с литературными данными [2—4] для жидкого состояния. По нашему мнению, ход кривой ликвидуса позволяет считать данную систему дальтонидного типа, хотя она и мало отличается от систем с фазой переменного состава.

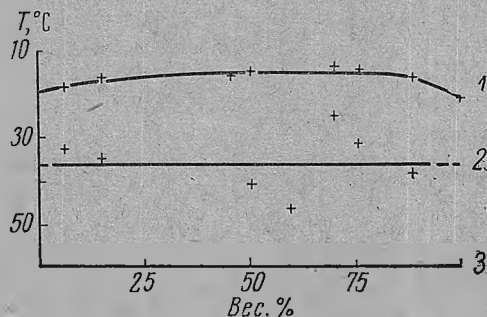


Рис. 1. Диаграмма плавкости пентакарбонил железа — карбонил никеля:
1 — расплавление; 2 — твердый раствор;
3 — жидкий раствор.

В области расплавленного состояния в системе наблюдается полное растворение выше -15° . В твердофазном состоянии происходит образование твердых растворов по всей области составов. Вблизи -36° твердые растворы расслаиваются.

Наличие полимерных форм молекул у $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и $\text{Ni}(\text{CO})_4$ [5] позволяет ожидать в этой системе взаимодействия и в парообразном состоянии, что соответствует данным по давлению пара [6].

Для оценки характера изменения давления пара в системе высших карбонильных соединений железа и никеля мы представили графики изотерм общего давления насыщенного пара в зависимости от состава расплава, построенные по данным табл. 2. Средние значения давления пара для различных составов расплава вычислены по данным работы [6].

Из рис. 1 видно, что в рассматриваемой системе имеет место положительное отклонение от закона Рауля, постепенно возрастающее при движении от чистого карбонила никеля к пентакарбонилу железа. Такое отклонение Усанович [7] связывает с образованием легколетучего или нелетучего соединения.

Поскольку в данной системе имеет место взаимодействие в твердом и расплавленном состояниях [1—3], положительное отклонение от закона Рауля можно объяснить образованием в расплавленном и парообразном состояниях сложного (комплексного) соединения, летучесть которого должна быть близка к летучести обоих компонентов или, по крайней мере, одного из них. По аналогии с твердым и расплавленным состоянием форма комплексного соединения в паре, вероятно, также должна отвечать составу $\text{FeNi}(\text{CO})_9$.

Наибольшее отклонение от закона Рауля наблюдается вблизи чистого пентакарбонила железа, что особенно отчетливо видно из рис. 3. На этом рисунке представлено отношение избыточного давления пара (P)

к давлению пара по закону Рауля (P_R) в зависимости от состава расплава.

Такой характер изменения общего давления пара возможно объяснить тем, что образующееся в системе комплексное соединение более летуче по сравнению с пентакарбонилем железа, и что при растворении

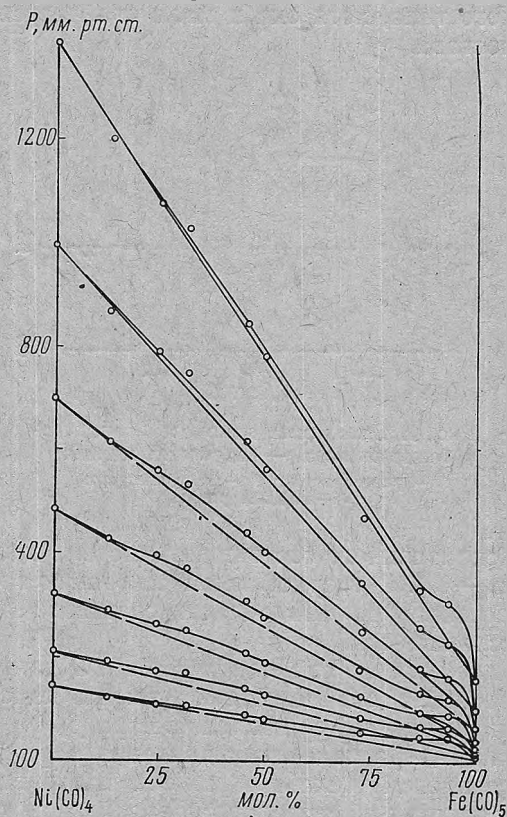


Рис. 2. Изотермы давления пара над расплавами в системе $\text{Fe}(\text{CO})_5$ — $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

карбонила никеля в пентакарбониле железа при содержании последнего выше 85% относительно большая доля $\text{Ni}(\text{CO})_4$ связана в комплексное соединение. Наличие высокого максимума на рис. 3, вероятно, может указывать на значительное содержание в паре комплексного соединения над расплавами состава 85—98% $\text{Fe}(\text{CO})_5$. С целью проверки этого предположения нами изучен состав пара. Исследование осуществлялось методом потока. Схема установки по определению состава пара приведена на рис. 4. Для предотвращения разложения пентакарбонила железа установка была помещена в специальный затемненный шкаф — термостат. В качестве газа-носителя использовались азот или окись углерода. В процессе исследования состава пара (при температуре 35° и выше) диссоциация карбонила никеля, которая становится все более заметной по мере приближения к температуре кипения, подавлялась окисью углерода. Очистка от кислорода производилась пропусканием газа-носителя через нагретую до 200—220° колонку с силикагелем, обработанным солями меди.

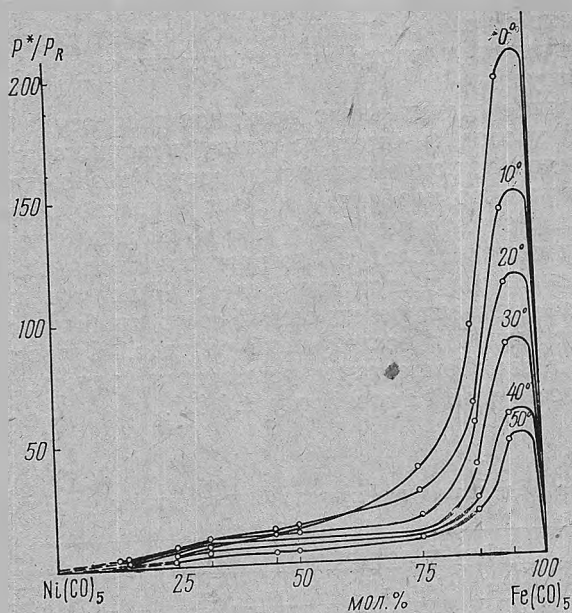


Рис. 3. Изотермы P^*/P_R состава расплава системы $\text{Fe}(\text{CO})_5$ — $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

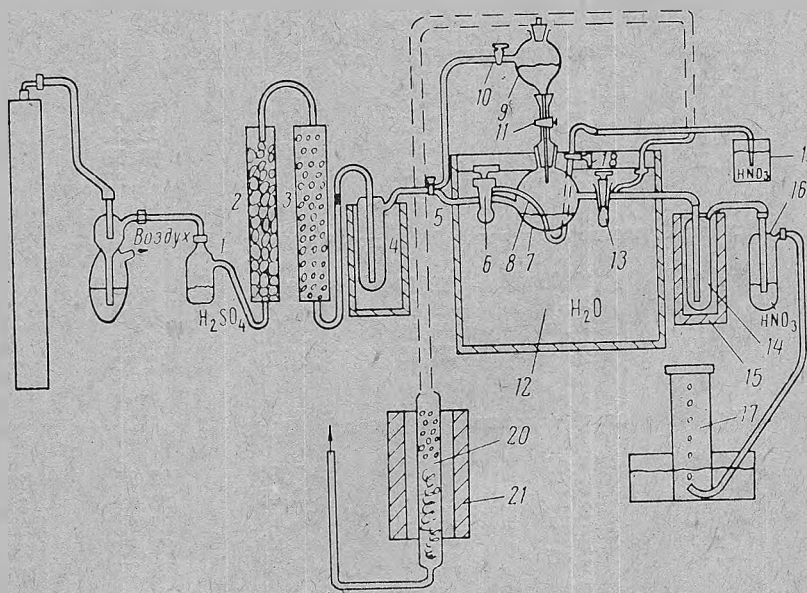


Рис. 4. Схема установки метода потока:
 1—4 — система очистки; 5, 6, 10, 11, 13, 18 — система кранов; 7 — реакционный сосуд; 8 — стеклянный отросток; 9 — калиброванная колба; 12 — термостат; 14 — разложитель карбониллов металлов; 15 и 21 — электрические печи; 16 и 17 — барбаты с азотной кислотой; 19 — мерный цилиндр; 20 — кварцевая труба с фарфоровыми кольцами.

Для очистки от следов влаги или возможных следов карбонила никеля, в случае окиси углерода газ пропускали через КОН и охлажденный до -78° сосуд.

Использование специального реакционного сосуда с системой крапов позволило проводить быструю смену исходного раствора. После опыта менялся только конденсационный сосуд (разложитель).

Исходный раствор карбонила никеля и пентакарбонила железа перед опытом находился в мерной колбе в охлажденном состоянии. Необходимое количество исследуемого раствора вводилось из мерной колбы в реакционный сосуд под давлением. Для увеличения скорости насыщения газа-носителя реакционный сосуд снабжен специальным отпорком, погруженным в исследуемый раствор. Скорость газа-носителя — 0,5—1,0 л/час. Температура термостата поддерживалась постоянной в течение всего опыта с точностью $\pm 0,02^{\circ}$.

Таблица 3

Состав пара над раствором пентакарбонила железа и карбонила никеля

T, °C	Содержание в возгоне, мг				Содержание в паре Fe(CO) ₅ , мол. %	Исходное количество раствора, г
	металла		карбонила			
	железа	никеля	железа	никеля		
Исходный раствор содержит 22,38 мол.% (24,85 вес.%) Fe(CO)₅						
20	1,62	47,00	5,67	136,70	3,49	27,0
25	1,75	33,60	6,06	97,60	5,14	27,0
40	2,77	31,80	9,70	92,45	8,37	47,2
Исходный раствор содержит 47,35 мол.% (50,02 вес.%) Fe(CO)₅						
20	3,00	26,00	10,50	75,60	10,81	27,8
25	0,90	6,70	3,15	19,50	12,34	25,1
25	4,0	34,06	14,00	90,30	11,76	25,1
40	3,90	34,34	13,65	91,00	11,37	34,8
Исходный раствор содержит 56,80 мол.% (60,13 вес.%) Fe(CO)₅						
20	3,47	49,00	12,13	142,30	6,92	35,0
20	1,73	23,80	6,06	68,20	7,18	35,0
25	3,12	20,00	10,92	58,20	14,06	35,0
40	4,97	35,00	17,40	101,70	12,87	35,0
Исходный раствор содержит 78,80 мол.% (81,28 вес.%) Fe(CO)₅						
20	4,62	17,00	16,17	47,80	22,75	36,6
20	2,25	8,80	7,87	22,45	23,59	36,6
25	3,69	12,20	12,91	34,28	12,23	36,6
40	7,05	15,00	24,66	42,20	33,79	36,6
40	8,55	22,40	29,94	63,00	29,27	36,6
Исходный раствор содержит 94,32 мол.% (95,09 вес.%) Fe(CO)₅						
25	7,63	9,32	26,73	27,10	46,30	29,00
40	12,95	12,08	45,80	35,20	52,85	36,2

Насыщенный парами пентакарбонила железа и карбонила никеля газ-носитель проходил через нагретый до 300—350° сосуд, в котором карбонильные соединения разлагались на металл и окись углерода. По окончании опыта металл растворялся и анализировался на содержание никеля и железа. Оставшийся после опыта раствор переводился под давлением из реакционного сосуда в барбатер с концентрированной азотной кислотой. Реакционный сосуд дополнительно продувался инертным газом, который затем проходил через кварцевую трубу, нагретую до 450—550°.

Для исследования бралось 25—40 г раствора, из которого отгонялось небольшое количество смеси с таким расчетом, чтобы состав исходной навески практически оставался постоянным.

Изучение состава пара проводилось при различных температурах над составами раствора: 24,85; 50,02; 60,13; 81,28 и 95,09 вес. % пентакарбонила железа (табл. 3).

Для рассмотрения качественной картины возможности взаимодействия в системе $Ni(CO)_4-Fe(CO)_5$ в парах воспользуемся экспериментальными данными по общему давлению и брутто-составу пара. Учитывая, что степень полимеризации карбонила никеля и пентакарбонила железа ниже 40° незначительна [8], можно определить парциальное давление пара $Ni(CO)_4$ и $Fe(CO)_5$ при условии отсутствия комплексообразования с помощью уравнений:

$$P_{\text{общ}} = P_{Ni(CO)_4} + P_{Fe(CO)_5}, \quad (2)$$

$$N = \frac{n_{Fe(CO)_5}}{n_{Ni(CO)_4}}, \quad (3)$$

где $n_{Ni(CO)_4}$ и $n_{Fe(CO)_5}$ — число грамм-молей $Ni(CO)_4$ и $Fe(CO)_5$, вычисленное по данным анализа возгонов.

Подстановкой уравнения Менделеева—Клапейрона получаем

$$N = \frac{P_{Fe(CO)_5}}{P_{Ni(CO)_4}}. \quad (4)$$

Результаты расчета парциального давления для 20, 25, 40° представлены в табл. 4. Полученные данные указывают, что кривая парциального

Таблица 4

Парциальное давление карбонила никеля и пентакарбонила железа в системе $Ni(CO)_4-Fe(CO)_5$, мм рт. ст.

Состав расплава $Fe(CO)_5$, мол. %									
Т, °С	22,42			47,55					
	$P_{\text{общ}}$	$P_{Ni(CO)_4}$	$P_{Fe(CO)_5}$	$P_{\text{общ}}$	$P_{Ni(CO)_4}$	$P_{Fe(CO)_5}$			
20	266,5	257,2	9,3	194	173	20,9			
40	569,0	521,3	47,7	423,5	374,4	49,1			
Состав расплава $Fe(CO)_5$, мол. %									
Т, °С	56,80			78,80			94,32		
	$P_{\text{общ}}$	$P_{Ni(CO)_4}$	$P_{Fe(CO)_5}$	$P_{\text{общ}}$	$P_{Ni(CO)_4}$	$P_{Fe(CO)_5}$	$P_{\text{общ}}$	$P_{Ni(CO)_4}$	$P_{Fe(CO)_5}$
20	179,0	159,6	13,4	89,5	69,3	20,2	88,1	—	—
40	365,5	159,6	47,4	173,5	118,8	54,7	159,2	75,0	84,2

давления менее летучего карбонила железа имеет небольшой максимум (рис. 5).

Поскольку зависимость парциального давления от мольной доли компонента расплава не должна иметь максимума, естественно будет

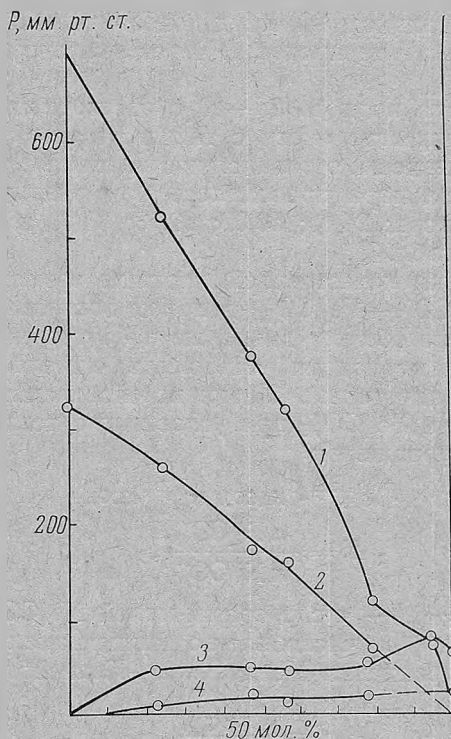


Рис. 5. Парциальное давление карбонила никеля (1 — при 40°; 2 — при 20°) и пентакарбонила железа (3 — при 40°; 4 — при 20°).

предположить, что в действительности $P_{\text{Fe(CO)}_5}$ является суммой двух или более слагаемых. Так как истинное парциальное давление пентакарбонила железа убывает с уменьшением его доли в расплаве, остается справедливым наше предположение о наличии в системе довольно легколетучего соединения. Испарение этого соединения существенно повышает кажущуюся мольную долю Fe(CO)_5 в парах и, таким образом, резко изменяет вид кривой парциального давления Fe(CO)_5 , вычисленного с учетом этой доли. Максимум рассчитанной кривой давления пара пентакарбонила железа приходится на состав выше 90 мол. % Fe(CO)_5 , что связано с влиянием содержания этого соединения на изменение доли комплексного соединения в расплаве и парах. Это подтверждается кривой давления пара карбонила никеля, на которой проявляется максимум при содержании Ni(CO)_4 в расплаве до 10 мол. %. Именно это обстоятельство объясняет трудности полного отделения карбонила никеля от пентакарбонила железа.

Для выяснения некоторых особенностей взаимодействия в рассматриваемой системе воспользуемся зависимостью состава пара от состава расплава (рис. 6). Диагональные линии на графиках характеризуют равенство составов расплава и пара над ним. Данные по составу пара при температурах 20—40° резко отличаются от состава расплава. Так, над

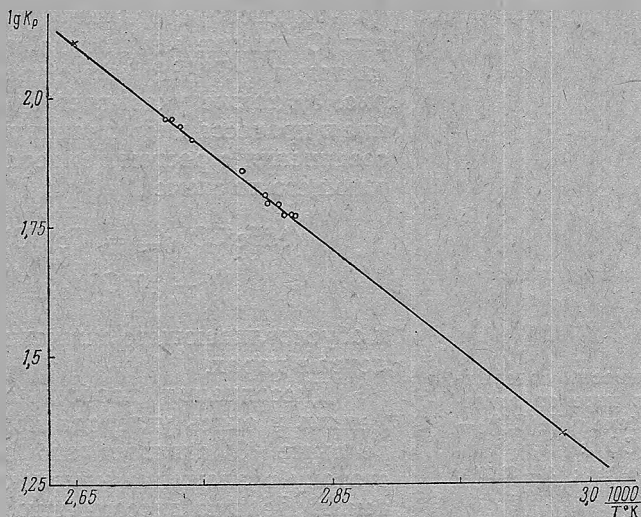


Рис. 6. Зависимость состава пара от состава расплава в системе $\text{Fe}(\text{CO})_5\text{—Ni}(\text{CO})_4$:

1 — при 20°; 2 — при 25°; 3 — при 40°; 4 — теоретически при 25°; 5 — теоретически при 40°.

составом расплава 81,28 вес. % $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в паре присутствует примерно 34% пентакарбонила железа, над расплавом 50 вес.% — около 13%, т. е. система находится в соответствии с законом Коновалова, так как имеет место обогащение пара летучим компонентом. По закону Рауля содержание пентакарбонила железа при тех же составах соответственно равно 23 и 6,5%, что также не противоречит закону Коновалова.

Из этого видно, что содержание пентакарбонила железа в паре составляет значительно большую величину, чем можно было бы ожидать, исходя из соображений только взаимной растворимости $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и $\text{Ni}(\text{CO})_4$, т. е. не учитывая существования азеотропы или образования комплексного соединения (и его перехода в пар).

Промежуточное расположение экспериментальных данных вплоть до 94 вес.% $\text{Fe}(\text{CO})_5$ между диагональной линией и нижней, отвечающей такому различию в составе расплава и пара при 25°, которое имело бы место при условии подчинения системы закону Рауля, свидетельствует о летучести комплексной формы соединения.

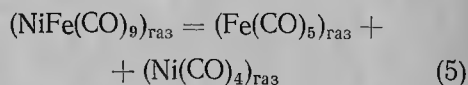
Повышение содержания карбонила никеля при 20—40° в области составов 25—100 вес. % $\text{Fe}(\text{CO})_5$ по сравнению с теоретическим также связано с переходом в пар комплексного соединения. Подобная последовательность в изменении состава пара от состава расплава по отношению к теоретическому указывает на повышенную летучесть комплексного соединения по сравнению с летучестью пентакарбонила железа, т. е.

$$P_{\text{FeNi}(\text{CO})_6} > P_{\text{Fe}(\text{CO})_5} \quad (1)$$

Изменение состава пара в температурной последовательности имеет свой определенный ход для различных областей составов расплава (рис. 7), что, вероятно, связано с конкуренцией процессов полимеризации $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ и комплексобразования.

Перекрытие кривых, отвечающих составу пара при 25 и 40°, по-видимому, является результатом конкуренции термической прочности

комплексного соединения и его летучести. Снижение максимума на кривой зависимости P^*/P_R состав раствора (см. рис. 3) также указывает на осуществление и процесса диссоциации комплексного соединения с ростом температуры, протекающего по схеме



и обуславливающего снижение доли комплекса в парах.

Диссоциация карбонила никеля на металл и окись углерода при температуре выше 40° сдвигает это равновесие в сторону разложения комплексного соединения. Полную диссоциацию комплексного

соединения в паре следует ожидать выше 60° (рис. 8). Интересен факт пересечения кривых, отвечающих изменению состава пара от состава

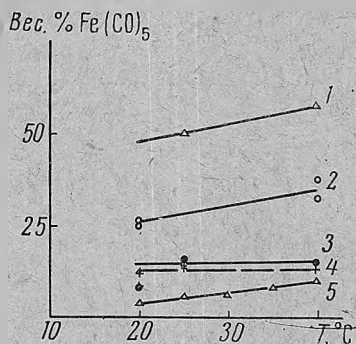


Рис. 7. Зависимость содержания $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в паре от температуры в системе $\text{Fe}(\text{CO})_5$ — $\text{Ni}(\text{CO})_4$:

1 — 95,09%; 2 — 81,28%; 3 — 60,13%;
4 — 50,02%; 5 — 24,85%.

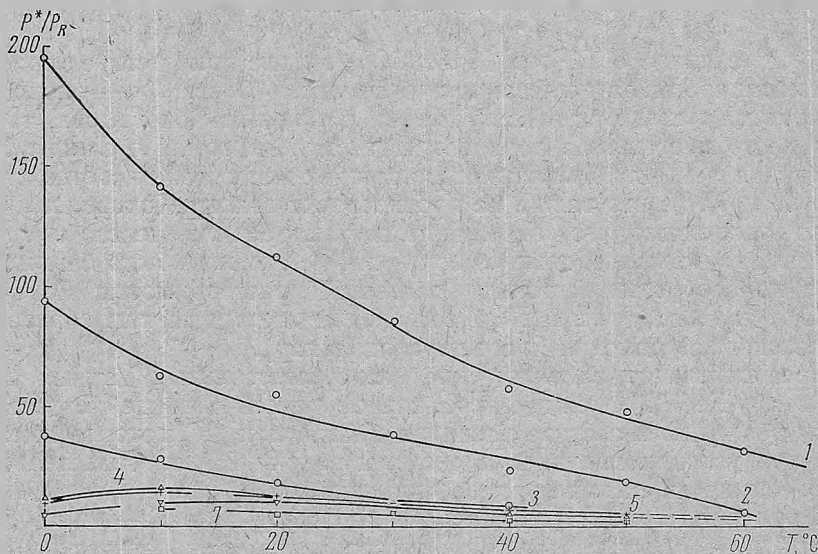


Рис. 8. Изменение P^*/P_R с температурой для различных составов системы $\text{Fe}(\text{CO})_5$ — $\text{Ni}(\text{CO})_4$ при содержании $\text{Fe}(\text{CO})_5$:

1—93,47%; 2—86,990%; 3 — 79,900%; 4 — 50,118%; 5 — 45,532%; 6 — 31,558%;
7 — 27,052%.

расплава (см. рис. 6) с учетом идеальной системы и экспериментально установленной. Наличие положительного и отрицательного отклонения состава пара от идеального взаимосвязано с влиянием концентрации

второго компонента (пентакарбонила железа) на процесс комплексообразования и также подтверждает неравенство (1).

Другими словами, положительные и отрицательные отклонения от идеальности обусловлены высокой летучестью соединения $\text{FeNi}(\text{CO})_3$, которая в зависимости от исходного состава расплава оказывает противоположное влияние на брутто-состав пара. При содержании $\text{Fe}(\text{CO})_5$ менее 50 мол. % высокая летучесть комплекса увеличивает брутто-состав по карбонилу железа, если содержится более 50 мол. %, происходит снижение.

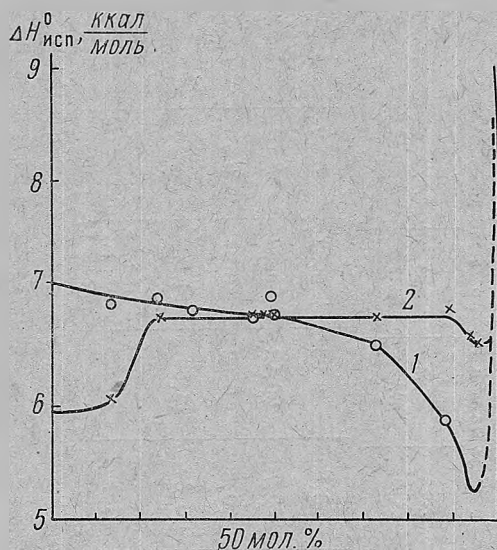


Рис. 9. Теплота испарения в системе пентакарбонила железа и карбонила никеля:

1 — при 25° С; 2 — при 50° С.

Установленные нами по экспериментальным данным значения энтальпии и энтропии испарения индивидуальных пентакарбонила железа, карбонила никеля и их смесей позволяют рассмотреть характер изменения этих величин в зависимости от состава (табл. 5, рис. 9). В таблице приведены также термодинамические характеристики испарения при 50°, большинство из которых получены путем использования литературных данных по теплоемкости высших форм карбониллов железа [1, 9] и никеля [2, 10]. Недостающие данные для испарения смесей карбониллов железа и никеля вычислены по приближенному уравнению:

$$\Delta H_{\text{смеси}}^{\circ} = \Delta H_{\text{Ni}(\text{CO})_4}^{\circ} \cdot x + \Delta H_{\text{Fe}(\text{CO})_5}^{\circ} \cdot (1 - x), \quad (6)$$

где x — мольная доля карбонила никеля в растворе.

Как видно из рис. 9, резкое снижение энергии испарения происходит при содержании в расплаве $\text{Fe}(\text{CO})_5$ выше 60%; около 95 мол. % $\text{Fe}(\text{CO})_5$ теплота испарения понижается примерно на 1,5 ккал. Эта особенность также объясняется возрастанием доли комплексного соединения в связи с повышением содержания пентакарбонила железа и преобладанием летучести комплексного соединения над летучестью $\text{Ni}(\text{CO})_4$ и $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Поэтому должно выполняться условие:

$$P_{\text{NiFe}(\text{CO})_3} > P_{\text{Ni}(\text{CO})_4} > P_{\text{Fe}(\text{CO})_5}. \quad (7)$$

Таблица 5

Термодинамические характеристики испарения различных смесей системы пентакарбонил железа — карбонил никеля (ΔH° и ΔZ° , ккал/моль, ΔS° , е. э.)

Термодинамические характеристики	Содержание исходного раствора											
	$\text{Ni}(\text{CO})_4$	$\frac{14,91}{13,25}$	$\frac{27,05}{24,43}$	$\frac{34,60}{31,56}$	$\frac{48,60}{45,53}$	$\frac{53,35}{49,92}$	$\frac{53,55}{50,12}$	$\frac{75,53}{72,90}$	$\frac{88,47}{86,99}$	$\frac{94,51}{93,75}$	$\frac{95,09}{94,32}$	$\text{Fe}(\text{CO})_5$
ΔH°_{298}	7,12	6,93	6,94	6,84	6,80	6,95	6,82	6,55	5,86	5,28	5,28	9,33
ΔS°_{298}	22,63	21,74	21,10	21,16	20,78	20,92	20,50	18,69	15,83	12,96	12,96	24,82
ΔZ°_{298}	0,38	0,48	0,45	0,41	0,82	0,82	0,99	0,70	1,38	1,79	1,79	1,93
ΔH°_{323}	(5,94)	(6,05)	(6,78)	(6,80)	(6,80)	(6,80)	(6,80)	(6,80)	6,86	6,64	6,55	9,33
ΔS°_{323}	19,82	—	—	—	—	—	—	—	19,06	18,14	17,81	24,82
ΔZ°_{323}	—	—	—	—	—	—	—	—	0,96	1,04	0,94	1,31

Примечание. В числителе весовые проценты, в знаменателе — молярные.

Сравнительно небольшое превышение общего давления над давлением по закону Рауля примерно до 50% $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (см. рис. 2, 3) связано с тем, что общая доля комплексного соединения в расплаве и в парах невелика. Резкое уменьшение кривой зависимости теплоты испарения (ΔH_{323}°) от состава расплава по сравнению с соответствующей кривой для 25° (рис. 9) является следствием диссоциации комплексного соединения.

Хорошее совпадение рассчитанных по уравнению (1) значений теплот испарения для составов расплава 30—87 мол.% $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с экспериментально полученной величиной при 50° для состава 86,9 мол.% указывает почти на полное отсутствие комплексообразования в области составов 0—87 мол.% при этой температуре, а также на крайне незначительную степень комплексообразования для области составов 87—99 мол.% $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Таким образом, концентрация пентакарбонила железа оказывает существенное влияние на комплексообразование, что согласуется с меньшей степенью димеризации $\text{Fe}(\text{CO})_5$ по сравнению с карбониллом никеля при исследуемых температурах [5, 6]. В свою очередь понижение температуры также приводит к снижению комплексной формы.

Выводы

1. Термографическое изучение дает основание считать, что в системе пентакарбонила железа с карбониллом никеля имеет место образование твердых растворов по всей области составов в интервале температур —15 — —36°.

2. Рассмотрено изменение давления пара при постоянной температуре в системе пентакарбонил железа — карбонил никеля в зависимости от состава расплава. Положительное отклонение от закона Рауля объясняется взаимодействием в системе в расплаве с образованием легколетучего комплексного соединения. Наиболее возможная форма такого соединения отвечает составу $\text{NiFe}(\text{CO})_9$.

3. Изучено равновесие жидкость — пар в интервале температур 20—40°. Содержание в паре менее летучего пентакарбонила железа, завышенное примерно в два раза по сравнению с теоретическим, позволяет рассматривать этот факт с позиций устойчивого существования в газовой фазе комплексного соединения.

4. Доля комплексного соединения в паре возрастает с увеличением концентрации пентакарбонила железа в расплаве и понижается с повышением температуры.

Литература

- [1] Н. А. Белозерский. Карбонилы металлов. М., 1958. [2] I. Dewar, H. O. Jones. Proc. Roy. Soc., 76, 558 (1905); 79, 66 (1907). [3] I. Dewar, H. O. Jones. Chem. news, 96, 75 (1907). [4] I. Dewar, H. O. Jones. I: Chem. Soc., 97/98, 1226 (1912). [5] А. К. Баев. Общая и прикладная химия. 1 (1969). [6] А. К. Баев. Изв. АН БССР. Сер. хим., 4, 76 (1968). [7] М. Установич. ДАН БССР, 120, 1304 (1958). [8] Г. И. Новиков. Докт. дисс. Л., 1965. [9] M. Trautz. Z. anorg. Chem., 104, 169 (1918). [10] B. G. Crawford, P. C. Cross. J. Phys. Chem., 6, 525 (1938).