

R-5

..... reche Daten des

..... und Nickelkarbonyls.

Eisenkarbonat.

Molekulargewicht: 195,86 -  $Fe(CO)_5$   
-----

Experimentell bestimmt aus der:

Dampfdichte: unter der Voraussetzung, daß keine Dissoziation  
----- eintritt, zu 196-200;

Gefrierpunktniedrigung von Benzol zu 197 und 194.  
-----

Dewar u. Jones, Proc. Roy. Soc.  
76, 558 (1905).

Molekularvolumen:  
-----

Das Verhältnis-kritische Temperatur:kritischem Druck, welches  
proportional ist der van der Waals'schen Konstanten b, die  
ihrerseits wieder dem Eigenvolumen der Moleküle proportional  
ist, ist für  $Fe(CO)_5$  - 18,9 und für CO - 3,7, also ist das  
Volumen des Moleküls  $Fe(CO)_5$  5,1 mal größer als das des Mo-  
leküls C.

Dewar und Jones, Proc. Roy. Soc. 76,  
558 (1905).

Oberflächen-spannung:  
-----

Alteres Produkt: 2,26 mg/mm bei 20° - 22,2 Dyn/cm  
Frischer " " " " - 22,0 " "

bestimmt von Dr. Lucas.

Nickelkarbonyl.

Molekulargewicht: 170,7 - Ni(CO)<sub>4</sub>.

Experimentell bestimmt aus der:

Dampfdichte zu 173,8 (bei 50° nach V. Meyers Methode)

Mond, Langer und Guincke, Journ. Chem. Soc.  
57, 749 (1890).

Gefrierpunktniedrigung von Benzol zu 176,5

Mond u. Masini, Atti di R. Acc. Linc. Roma  
7, 411 (1891).

Molekularvolumen:

Das Verhältnis kritische Temperatur:kritisches Druck- ist für Ni(CO)<sub>4</sub> = 15,5, für CO = 3,7; also ist das Volumen des Moleküls Ni(CO)<sub>4</sub> 4,2 mal größer als das des Moleküls CO.

Dewar u. Jones; Proc. Roy. Soc. 76, 558 (1905).

Oberflächenspannung:

(1-St) s = 0,00663  
19,8 = 14,20 Dyn/cm  
41 = 11,70 " "  
45,7 = 11,37 " "

Walden; Zeitschr. phys. Chem. 65, 152  
(1900).  
Ramsay u. Shields; Zeitschr. phys. Chem. 12, 464 (1893).

Spezifische Kohäsion:  $a^2 = \frac{2}{g \cdot s}$

19,8 = 2,15  
41 = 1,81  
45,7 = 1,81

Eisenkarbonyl.

Spezifisches Gewicht :  
.....

bezogen auf Wasser von +4° C:

0.°	1,494	21,1°	1,4937
16.°	1,481	40,0°	1,4865
40.°	1,472	60,0°	1,4830
61.°	1,381		
80.°	1,371		

extrapoliert bei 102,5° (Siedepkt.) 1,310 Molekularvol. 149,6  
 " - 20° (Schmelzpkt.) 1,53 " 128,0

Ans obigen Werten für das spezifische Gewicht bei 0° und 60° wurde empirisch folgende Beziehung zwischen dem spezifischen Volumen v und der Temperatur in Grad C abgeleitet.

$$v = 1,974 - 0,8307 \log(288-t).$$

Dewar H. Jones, Proc. Roy. Soc. 76, 558 (1905)  
 © 1906<sub>1</sub>, 333.

1° - 1,4804 Mord H. LANKER, Journ. Chem. Soc. 82, 604 (1891).

2° - 1,451 Bestimmung von Frl. Dr. Kossuth.

Ausdehnungskoeffizient :  
.....

Zwischen 0° und 21°	0,00121
" 21° : 40°	0,00128
" 40° : 60°	0,00142

Mittlerer Ausdehnungskoeffizient 0,00138.

Dewar H. Jones, Proc. Roy. Soc. 76, 558 (1905) ;  
 © 1906<sub>1</sub>, 333.

Nickelkarbonat.

Spezifisches Gewicht:

0°	1,36183	19,8°	1,3240
5°	1,34548	45,9°	1,2462
17°	1,32446	In D = D <sub>0</sub> (1-Kt), worin t die Celsius-	
21°	1,31032	temperatur und D die Dichte bedeu-	
21°	1,29832	tet, ist K = 0,00216.	
30°	1,28644	<u>Walden:</u> Zeitschr. phys. Chem. <u>65</u> , 152.	
36°	1,27132		

Aus diesen Werten wurde empirisch folgende Beziehung zwischen dem spezifischen Volumen v und der Temperatur t in Grad Celsius abgeleitet:

$$v_t = 0,73308 + 0,0016228 t + 0,000006t^2 + 0,000000005t^3.$$

Gmelin-Kranth, Handb. Bd. V<sub>1</sub>, 105.

Bei 17° 1,3185

Mond, Langer u. Quinke: Journ. Chem. Soc. 67, 749 (1890).

Ausdehnungskoeffizient:

Mittlerer Ausdehnungskoeffizient des flüssigen Ni(CO)<sub>4</sub> zwischen 0° und 36° 0,001853.

Gmelin-Kranth, Handb. Bd. V<sub>1</sub>, 105.

Der Ausdehnungskoeffizient des ungesättigten Dampfes ist zwischen 1° und 50° der eines regulären Gases.

Mittasch: Zeitschr. phys. Chem. 40, 7 (1902).

Spez. Gewicht des  $\text{Ni}(\text{CO})_4$

1.20

4.0

50° C

26669

Eisenkarbonyl.

Löslichkeit:  
.....

Aus Kohlenoxyd, welches 0,4 Vol%  $Fe(CO)_5$  enthält, löst

1 g Benzol	1,36 mg Fe als Karbonyl gebunden heraus
• • Toluol	2,11 " " " " " "
• • Xylol	1,10 " " " " " "

oder

100 ccm Benzol lösen	0,289 ccm $Fe(CO)_5$ beim Durchleiten dieses Gases
• • Toluol	• 0,449 " "
• • Xylol	• 0,329 " "

Wärte u. Ferner, Gas u. Wasserfach 65,145 (1922).

100 ccm Methylalkohol, techn. gereinigt, lösen bei 22,1°

16 ccm fl.  $Fe(CO)_5$ . Bestimmung von Dr. Lucas.

1 g Methylalkohol 0,3063 g  $Fe(CO)_5$ .

Eisenkarbonyl ist bei Zimmertemperatur

vollkommen mischbar mit: Benzol, Hexylen, Benzol, Hexahydrobenzol, Tetralin  
 Amylalkohol und höhere Homologe  
 Äther  
 Benzaldehyd  
 Aceton  
 Eisessig  
 Essigester  
 Tetraedlerkohlenstoff  
 Monobrombenzol, Dichlorbenzol  
 Schwefelkohlenstoff.

beschränkt mischbar mit: Paraffinöl  
 aliphatischen Alkoholen bis Butylalkohol  
 Acetaldehyd  
 Ölsäure  
 Formamid  
 Nitrophenol  
 Chloroform. } Löslichkeit des Eisenkarbonyls sehr gering

2667

(Frl. Dr. Kossuth)

Eisenkarbonyl.

V e r p e n n u n g s w ä r m e des flüssigen  $Fe(CO)_5$   
.....

2034 gkal pro : Bestimmung von Dr. Lucas (Molekulare Ver-  
brennung).

*Molekulare Verbrennung. 398,4 kJcal*

B i l d u n g s w ä r m e des flüssigen  $Fe(CO)_5$  aus  $Fe + 5CO$

.....  
bei konstantem Volumen:

36,0 kJcal pro Mol. Bestimmung von Dr. Lucas.

*des gasförmigen  $Fe(CO)_5$  bei konstantem Volumen*

36,0

*bei konstantem Druck*

V e r d a m p f u n g s w ä r m e :  
.....

36,46 gkal pro : Dewar u. Jones, Proc. Roy. Soc. 76, 558 (1905).

772 gkal pro Mol.

Es ist nicht ersichtlich, ob dieser Wert gemessen oder berechnet  
wurde.

Berechnet aus den Dampfdrücken bei  $0^\circ$  und  $102,7^\circ$ :

7670 gkal pro Mol und 36,12 gkal pro g (Linckh).

Berechnet nach der von Cederberg abgeänderten Trouton'schen  
Gleichung aus dem abs. Siedepunkt, der krit. Temperatur und dem  
krit. Druck:

7390 gkal pro Mol und 37,7 gkal pro g beim norm. Siedepunkt.  
(C. Müller).



Nickelkarbonyl.

Bildungswärme  
.....

10.5 Kkal pro Mol Ni

des flüssigen  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  bei konstantem Volumen:

Reicher: De Verbrandingswarmte van Nikkelskooloxyde Werken van het Genootschap der beoording der natuur-, genees- en heekunde. 2. Serie, Deel 2, S. 296, Amsterdam 1896.

des gasförmigen  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  aus 1 Ni und 4 CO bei konstantem Volumen:

43.36 Kkal pro Mol Ni

Mittasch: Zeitschr. phys. Chem. 40, 54 (1902).

Verdampfungswärme: bei konstantem Volumen:  
.....

6524 Kkal pro Mol Mittasch: Zeitschr. phys. Chem. 40, 54.

Berechnet aus den Dampfdrucken von 15,27° und 20,20°.

Eisenkarbonyl.

Schmelzpunkt:

-18.5° bis -2° schwach gelber fester Körper

Dewar u. Jones, Proc. Roy. Soc. 76, 558 (1905)

-5 gelbliche Nadeln

Mond und Langer, Journ. Chem. Soc. 59, 1090 (1891).

Siedepunkt:

102.5° bei 764 mm Dewar u. Jones

102.5° " 749 mm Mond u. Langer

Kritische Temperatur:

285°-288° (ohne Zersetzung) Dewar u. Jones

Kritische Dichte:

0.4 Berechnet von Dewar u. Jones

Kritischer Druck:

28.6 c Berechnet von Dewar u. Jones.

Nickelkarbonyl.

SCHMELZPUNKT:

.....

- 2°

Mond, Langer u. Quincke: Journ. Chem. Soc. 57,  
749 (1890).

SIEDEPUNKT:

.....

43° bei 751 mm

Mond, Langer u. Quincke: Journ. Chem. Soc. 57,  
749 (1890).

4°

Berthelot: C. r. 112, 1343 (1891).

43.2-43.3°

Dewar u. Jones: Proc. Roy. Soc. 71, 427 (1903).  
G 1903<sub>1</sub>, 427.

KRITISCHE TEMPERATUR:

.....

191-195°, gemessen, wahrscheinlich aber

200°, da die Gegenwart von CO den kritischen Punkt ernie-  
driegt.

*Dewar u. Jones Proc. Roy. Soc. 71, 427 (1903)*

KRITISCHER DRUCK:

.....

30 atm. Ermittelt von Dewar u. Jones, Proc. Roy. Soc. 71, 427  
(1903).

Eisenkarbon VI.

90

D a r i n f o l g e n d e :

14,0 mm	16,0 "	0,0°	16,5 mm
10,7 "	25,9 "	16,4°	29 "
18,7 "	28,2 "	30,8°	63 "
38,0 "	52,0 "	47,8°	101,5 "
57,7 "	133,0 "	58,0°	151 "
78,7 "	311,2 "	69,2°	232 "
101,7 "	736 "	78,1°	322,5 "
102,7 "	744 "	83,8°	400,5 "
102,7 "	764 "	87,4°	465 "

Keine Zersetzung bemerkt. Aus den Daten für 0° und 102,7° erhält man nach Clausius-Clapeyron:

$$\log p = 7,348 - \frac{1681}{t}$$

t = abs. Temp.

Dewar u. Jones, Proc. Roy. Soc. 76, 564 (1905)

Etwas Zersetzung bemerkt.

Bestimmung von Dr. Kaß und Frl. Dr. Kossuth.

Die sich aus vorstehenden Werten ergebenden Dampfdruckkurven sind in der anhängenden Tafel I gezeichnet.

Mit  $Q = 7670$  gkal und dem Wert  $p_1 = 16,0$  mm für  $T_1 = 273,1$

berechne:

$$\log p = \log p_1 + \frac{Q}{4,571 T_1} - \frac{Q}{4,571 T}$$

$$\log p = 7,348 - \frac{1678}{T} \quad (\text{Linckh}).$$

Im Anschluß an diese Gleichung, welche eine lineare Abhängigkeit der Funktion  $\log p$  von  $\frac{1}{T}$  fordert, sind in Tafel II die Logarithmen der gefundenen Werte für  $p$  als Ordinaten, die zugehörigen reziproken abs. Temp. als Abszissen eingetragen.

Man sieht, daß die aus d. Bestimmungen v. Dr. Kaß u. Frl. Dr. Kossuth sich ergebenden Punkte sehr nahe der Geraden liegen, welche sv. d. Punkt für 0 u. dem f. 102,7 (norm. Sdp.) gezogen werden kann.

26670

Nickelkarbonyl.

Dampfdrucke:  
-----

2.05	133,1 mm
7.5	170,5 "
10.5	238,2 "
20.5	294,3 "
24.0	349,7 "
27.5	444,2 "
34.2	532,6 "
50.0	647,2 "

Mittasch u. Bodenstein: Zeitschr. phys. Chem.  
40,7(1902).

Die aus vorstehenden Werten sich ergebenden Dampfdrucke  
sind in Tafel III und IV gezeichnet.

Eisenkarbonyl.

Flammprobe

Bei  $-15^{\circ}$  flammt das 2 sec lang in das Karbonyldampf-Luftgemisch des Petroleumprüfers von Abel eingetauchte Zündflämmchen schwach mit gelber Flamme auf.

Bei  $+34^{\circ}$  tritt bei abgenommenem Deckel bei Annäherung des Zündflam mens fortdauerndes Brennen der Eisenkarbonyl-Oberfläche ein.

Bestimmung von Dr. Lucas.

Zündpunkt  $40^{\circ}$

Bestimmung von Dr. Galle.

Eisenkathodyl.

Optische Daten:  
.....

Farbe:  
.....

Auch nach sorgfältiger Reinigung gelbe Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur.

Schwachgelbe Nadels in der Nähe des Schmelzpunktes.

Farblos bei der Temperatur der flüssigen Luft.

Dewar u. Jones, Proc. Roy. Soc. 76, 558 (1905).



Refraktionsindex:  
.....

Für Na Licht 1.519 1,5180

      "      "      1.528 bei 22° 1,5289

Dewar u. Jones, Proc. Roy. Soc. 76, 558 (1905).

Gladstone nach Angaben von Dewar u. Jones.

Für die D-Linie 1,5168 bei 20° Bestimmung von Frl. Dr. Kossuth.

Molekulare Refraktion:  
.....

für D - Linie 68,8 Gladstone, Chem. News 67, 94 (1893).



Dispersion:  
.....

$n_D - n_F = 279,4 \cdot 10^{-5}$  Bestimmung von Frl. Dr. Kossuth.

Molekulare Dispersion  $H_D - H_F = 6,6$  Gladstone, Chem. News 67, 94 (1893).

Magnetische Suszeptibilität:  
.....

-4.00  $\cdot 10^{-7}$  Oxley, Cl911, 1178.

-6.1  $\cdot 10^{-7}$  Freundlich u. Cuy, Ber. 56, 2225 (1923).

Nickelkarbonyl.

Optische Daten:  
.....

Farbe:  
.....

Farblös.

Spektralanalyse:  
.....

Molekulare Brechungsindex:  
.....

für die D - Linie  $57,7^\circ$  Gladstone: Chem. News 67, 94 (1893).

Molekulare Dispersion:  
.....

--- 58.6 Gmelin-Krauth, Handb. Bd. V<sub>1</sub>, 105.

Molekulare Dispersion:  
.....

D - D = 5.91 Gladstone.

Dispersionskoeffizient:  
.....

1.123 Gmelin-Krauth, Handb. Bd. V<sub>1</sub>, 105.

26680

Magnetisches Rotationsvermögen:  
.....

38.2° Gmelin-Krauth, Handb. Bd. V<sub>1</sub>, 105.

Magnetische Suszeptibilität:  
.....

-  $4.81 \cdot 10^{-7}$  ( $D_{19} = 1,356$ ). Oxley: C 1911, 1178.

Diamagnetische Konstante:  
.....

-  $3,13 \cdot 10^{16}$  Mond: Journ. Pharm. Chim. 27, (5) 575 (1893).



Nickelkarbonyl.

J e n e r e R e i b u n g :

bezogen auf Wasser = 1                      0,15 bei 0°.

D i e l e k t r i z i t ä t s k o n s t a n t e :

2.                      Ant: Schriften des naturwissenschaftl.  
Vereins für Schleswig-Holstein 11,  
243.

S p e z i f i s c h e L e i t f ä h i g k e i t :

$1.10^{-6}$                       Mittasch: Zeitschr. phys. Chem. 46, 37 (1903).

Nickelcarbonyl.

Gleichgewichtskonstanten:

$$K = \frac{P_{CO}^4}{Ni(CO)_4}$$

Feste Phase	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	110°
1) Angereichertes Blech						6,597				
2) Elektrolyt. Blech + Hg		4,748	5,291	5,829	6,324	6,812	7,255	7,745		
3) Schwach vernickeltes Blech								6,401		
4) Angereichertes Blech vernickelt						6,198				
5) Ni aus Ni(CO) <sub>4</sub> + Hg			3,820	4,970			6,443	6,859		17,678
6) Pulver (und Blech)	2,467	3,177		4,374		5,484		6,631		
7) Feines Pulver (und Blech)						5,092				
8) Feines Pulver (und Blech)				3,917		4,992				

log K für die Temperaturen:

26688

26683

1886

26685

26686