

По нашим данным, в ликвидусе системы, кроме исходных компонентов, кристаллизуются две дополнительные конгруэнтно плавящиеся фазы:  $L$  с  $t_{пл}$ —712° С и  $M$  с  $t_{пл}$ —880° С.

Точки совместной кристаллизации компонентов и дополнительных фаз расположены при 684° С и 13%, 600° С и 31,5%, 760° С и 77,5%  $KVO_2$ .

Оба компонента системы имеют превращения в твердой фазе:  $KPO_3$  — при 450° и 650° С, а  $KVO_2$  — при 785° С.

По данным рентгенофазового анализа, в области фазы  $M$  кристаллизуется пирофосфат  $K$ . Эндотермические эффекты при 273° С отвечают полиморфному превращению



Тепловые эффекты при температурах 730, 760, 610, 680° С можно объяснить, рассматривая данную систему в связи с тройной системой  $K_2O$  —  $P_2O_5$  —  $V_2O_5$ .

Природа фазы  $L$  пока не установлена.

В ранее исследованной системе  $NaPO_3$ —  $NaVO_2$  [10] на кривой ликвидуса, помимо исходных компонентов, кристаллизуются четыре дополнительные фазы, две из которых, по данным рентгенофазового анализа, соответствуют пиро- и ортофосфату  $Na$ .

Таким образом, системы  $MePO_3$ —  $MeVO_2$  ( $Me$  —  $Li$ ,  $Na$ ,  $K$ ) не являются собственно двойными, а представляют собою нестабильные сечения более сложных систем  $Me_2O$  —  $P_2O_5$ —  $V_2O_5$ , изучение которых составляет предмет дальнейших исследований.

Фазы, природа которых не установлена, очевидно, являются различными фосфатоборатами соответствующих металлов, полюса которых не находятся на сечениях  $MePO_3$ —  $MeVO_2$ .

В расплавленном состоянии между фосфатами и боратами щелочных металлов, так же, как и между пирофосфатами и титанатами, преобладающей является реакция перехода метафосфатов в более основные формы.

### Литература

1. Н. С. Домбровская. Изв. Сектора физ.-хим. анализа, **22**, 155 (1953).
2. М. Л. Шолохович, Г. В. Баркова. Ж. общ. химии, **26**, 1266 (1956).
3. И. Н. Беляев, Н. П. Сигида. Ж. неорганич. химии, **3**, 425 (1958).
4. И. Н. Беляев, Н. П. Сигида. Ж. общ. химии, **28**, 1553 (1958).
5. Т. Г. Голованова. Канд. диссертация. Ростов-на-Дону, РГУ, 1965.
6. Van Klooster. Z. anorgan. Chem., **69**, 122 (1911).
7. И. Я. Федосеев. Тр. Воронежск. гос. ун-та, **42**, 25 (1956).
8. Н. М. Домбровский. Укр. хим. журн. **26**, 555 (1960).
9. И. В. Мардиросова. Канд. диссертация. Ростов-на-Дону, РГУ (1967).
10. А. Г. Бергман, Л. Н. Михалкович. Ж. неорганич. химии, **14**, вып. 10 (1969).

Ростовский-на-Дону  
инженерно-строительный институт

Поступила в редакцию  
24 мая 1968 г.

УДК 546.131:546.65

Г. П. ДУДЧИК, О. Г. ПОЛЯЧЕНКО, Г. И. НОВИКОВ

### ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ХЛОРИДОВ ИТТРИЯ, ПРАЗЕОДИМА, ГАДОЛИНИЯ, ТЕРБИЯ И ДИСПРОЗИЯ

В литературе имеется несколько работ, посвященных изучению процесса сублимации [1—3] и испарения [4—5] хлоридов некоторых р.з.э. Авторами работ вычислены термодинамические характеристики процесса сублимации и испарения этих соединений. Оценочные характеристики остальных хлоридов р.з.э. были рассчитаны [4], исходя из предположения о монотонном их изменении в ряду р.з.э.

Нами было определено давление насыщенного пара ранее не изучавшихся хлоридов  $Gd$ ,  $Tb$  и  $Dy$ , а также повторно — хлоридов  $Y$  и  $Rg$ .

Безводные хлориды этих элементов получали хлорированием [6, 7] окислов или оксалатов марки «чистые» хлором, насыщенным парами  $CCl_4$ ; хлор — электролизом 10%-ного раствора  $HCl$ , что позволило получать в течение длительного времени равновесный ток газа.

Полученные безводные хлориды р.з.э. прогревали в вакууме и с помощью специального приспособления, исключаяющего контакт вещества с воздухом, рассыпали в кварцевые ампулы. Все последующие операции с хлоридами проводили в атмосфере чистого аргона.

Давление насыщенного пара хлоридов Y, Pr, Gd, Tb и Dy

YCl <sub>3</sub>		PrCl <sub>3</sub>		GdCl <sub>3</sub>		TbCl <sub>3</sub>		DyCl <sub>3</sub>	
<i>t</i> , °C	<i>p</i> , мм рт. ст.	<i>t</i> , °C	<i>p</i> , мм рт. ст.	<i>t</i> , °C	<i>p</i> , мм рт. ст.	<i>t</i> , °C	<i>p</i> , мм рт. ст.	<i>t</i> , °C	<i>p</i> , мм рт. ст.
1044 *	4,3	1101 *	2,9	1096	4,1	1053	4,3	1052	4,7
1069 *	6,4	1122 *	4,4	1112	5,5	1022	4,9	1067	5,7
1078	7,4	1148	6,0	1113	5,6	1083	6,7	1081	6,7
1081 *	7,7	1164 *	7,6	1123	6,0	1114	10,0	1091	7,8
1099 *	10,1	1170	9,3	1144	7,6	1127	11,7	1094	7,9
1110	12,4	1183	9,5	1173	12,4	1152	15,6	1090	8,5
1132	16,7	1193 *	11,6	1161	9,19	1173	20,7	1110	10,0
1136 *	18,3	1197	12,3	1188	16,5	1130	25,4	1113	10,7
1147 *	20,7	1201	12,4	1175	12,1	1215	34,8	1125	12,6
1158	26,6	1214	13,9	1200	17,9	1243	47,7	1130	12,8
1170 *	28,8	1206	13,0	1223	22,8	127	62,6	1130	13,3
1190	34,9	1204	12,8	1234	24,6	123	72,3	1167	20,7
1200 *	40,0	1221	16,1	1238	29,1	1314	100,8	1171	22,1
1256 *	80,0	1225	16,8	1284	45,8	1322	115,0	1167	20,6
1279	98,3	1228	17,0	1289	51,0	1337	134,0	1195	31,1
1284 *	107,5	1231	18,0	1306	57,5	1360	160,0	1205	33,6
1291	131,8	1264 *	26,0	1326	67,4	1380	190,3	1224	32,3
1302 *	134,5	1301 *	41,6	1330	75,0			1246	45,6
1339 *	184	1312 *	45,8					1266	53,6
1352 *	220	1321 *	51,0					1290	65,8
1376 *	250	1326 *	54,6					1323	112,8
		1337 *	58,8					1347	154,0
		1352 *	72,0						
		1363 *	78,2						

\* Данные работы [5].

Таблица 2

Характеристики процесса испарения хлоридов Y, Pr, Gd, Tb и Dy

Хлорид р. з. э.	A	B	$\Delta H_0^0$ , ккал/моль	$\Delta H_T^0$ *, ккал/моль	$\Delta S_T^0$ *, э. е.	Температура кипения, °C
YCl <sub>3</sub>	31,244	15650	71,6	50,3	28,6	1488
PrCl <sub>3</sub>	31,030	16100	73,6	50,8	26,7	1626
GdCl <sub>3</sub>	30,915	15715	71,9	49,4	26,4	1597
TbCl <sub>3</sub>	30,660	14995	68,6	46,7	25,5	1554
DyCl <sub>3</sub>	30,743	15064	68,9	47,2	26,0	1539

\* При температуре кипения.

Давление насыщенного пара хлоридов р.з.э. измеряли методом «точки кипения» [8]. Температуру измеряли стандартной платина-платинородиевой термпарой и потенциометром КП-59 с точностью  $\pm 1^\circ \text{C}$ , давление — ртутным манометром с точностью  $\pm 0,2$  мм рт. ст.

Результаты измерения давления насыщенного пара хлоридов р.з.э. приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, данные по давлению пара хлоридов Y и Pr практически совпадают с полученными ранее [6]. Зависимость давления насыщенного пара хлоридов Y и Pr, а также впервые изученных хлоридов Gd, Tb и Dy от температуры может быть представлена в виде уравнения

$$\lg P_{\text{мм рт.ст.}} = A - \frac{B}{T} - 6,0 \lg T \quad (1)$$

в котором коэффициенты A и B рассчитаны методом наименьших квадратов с использованием всех данных, приведенных в табл. 1.

Коэффициент 6,0 в уравнении (1) представляет собой  $-\Delta C_p / R$ , где  $\Delta C_p$  принято равным  $-12,0$  ккал/моль·град.

Эта величина  $\Delta C_p$  выбрана нами как результат сопоставления литературных данных по испарению 45 органических и неорганических веществ в интервале температур от комнатной до 3000° К [9—11]. Анализ этих данных позволяет считать, что для жидкостей с числом атомов в молекуле  $n \geq 3$   $\Delta C_p$  процесса испарения практически постоянно и равно  $-12,0 \pm 1,6$  кал/моль·град.

В табл. 2 приведены термодинамические характеристики процесса испарения хлоридов Y, Pr, Gd, Tb и Dy.

### Литература

1. E. R. Harrison. J. Appl. Chem., 2, 601 (1952).
2. Ан. Н. Несмеянов, Л. А. Сазонов. Ж. неорган. химии, 4, 230 (1959).
3. E. Shimazaki, K. Niwa. Z. anorgan. Chem., 314, 21 (1961).
4. О. Г. Поляченко, Г. И. Новиков. Ж. неорган. химии, 8, 1526 (1963).
5. О. Г. Поляченко. Канд. диссертация. Л., 1963.
6. Г. И. Новиков, А. К. Баев. Вестн. Ленинградск. гос. ун-та. Сер. физ., вып. 1, 154 (1962).
7. Г. И. Новиков, В. Д. Толмачева. Ж. прикл. химии, 38, 1160 (1965).
8. Г. И. Новиков, О. Г. Поляченко. Ж. неорган. химии, 6, 1951 (1961).
9. Справочник химика, 2-е изд. Л.—М., Госхимиздат, 1962, т. 1.
10. Краткий справочник физико-химических величин, 4-е изд. М.—Л., «Химия», 1965.
11. Л. В. Гурвич и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, М., изд-во АН СССР, 1962, т. 2.

Белорусский технологический институт  
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
24 мая 1968 г.

УДК 546.97—386:548.75

Ю. Н. БУКУШКИН, М. М. СИНГХ

### О КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ РОДИЯ С ОКИСЬЮ АЗОТА

В последние годы проявляется все больший интерес к комплексным соединениям переходных металлов с окисью азота. В зависимости от природы металла, его валентного состояния и природы других внутрисферных лигандов окись азота может осуществлять связь с центральным атомом по крайней мере пятью различными способами [1, 2]. Нитрозильная группа  $\text{NO}^+$  изовалентна окиси углерода. Поэтому нитрозильные комплексные соединения могут обладать сходством с карбонильными комплексными соединениями. Однако благодаря тому, что в комплексных соединениях окись азота может находиться в состоянии  $\text{NO}^+$ ,  $\text{NO}$  и  $\text{NO}^-$ , химия этих соединений гораздо сложнее химии карбонильных соединений переходных металлов.

Детальные исследования нитрозильных комплексных соединений Cr, Mn, V, Co, Fe, Pt, Pd и др. были выполнены в работах [2—10] О. Е. Звягинцев, Н. М. Синицын и их сотрудники изучали соединения рутения с окисью азота [11—13]. Характер связи  $\text{NO}$  в нитрозокомплексных платины обсуждал Е. М. Шустарович [14]. Фелтам подробно изучал трифенилфосфиновые комплексные соединения никеля, содержащие окись азота [15], и взаимодействие  $\text{NO}$  с карбонильными соединениями никеля [16]. О взаимодействии окиси азота с полиядерными соединениями упоминалось авторами [17]. В [16, 17] показано, что окись азота может замещать окись углерода в карбонильных переходных металлах.

В связи с этим нами проведено исследование взаимодействия окиси азота с четырехкоординационными плоскостными комплексами родия (I) типа транс- $[\text{RhCO}(\text{PPh}_3)_2\text{X}]$ , где Ph —  $\text{C}_6\text{H}_5$  и X — Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, J<sup>-</sup>.

В литературе [4, 18, 19, 22] описаны некоторые соединения родия с окисью азота. Исходным продуктом получения соединений родия с окисью азота служил комплекс  $[\text{Rh}(\text{NO})_2\text{Cl}]_n$ , образованный взаимодействием  $\text{NO}$  с  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ .

Пропусканием окиси азота в растворы комплексных соединений состава  $[\text{RhCO}(\text{PPh}_3)_2\text{X}]$  в хлороформе удалось выделить соединения состава  $[\text{Rh}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{X}]$ . По аналогии с 5-координационными комплексами родия (I), описанными в [20, 21], полученные соединения рассматриваются авторами как аддукты пирамидального строения. Однако это предположение требует дальнейших экспериментальных подтверждений.

В процессе перекристаллизации этих комплексов из горячих растворов в диметилформамиде выделяются четырехкоординационные комплексные соединения, содержащие одну группу  $\text{NO}$ . Сравнительно легкое удаление одной молекулы  $\text{NO}$  может рассматриваться как аргумент в пользу пирамидального строения комплексов  $[\text{Rh}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{X}]$ , где одна из групп  $\text{NO}$  занимает вакантную  $p_z$ -орбиталь родия (I). Из [20, 21] следует, что в аддуктах родия (I) лиганд, расположенный в вершине пирамиды, сравнительно легко удаляется из комплекса.