

С. А. ФРИД, О. Г. ПОЛЯЧЕНКО, Г. И. НОВИКОВ

ДАВЛЕНИЕ И СОСТАВ ПАРА В СИСТЕМАХ ХЛОРИСТЫЙ КАЛИЙ — ДИХЛОРИДЫ САМАРИЯ, ИТТЕРБИЯ, КАЛЬЦИЯ И СТРОНЦИЯ

Считается общепризнанным, что самарий, европий и иттербий в дихлоридах, в отличие от других редкоземельных элементов (р. з. э.), находятся в двухвалентном состоянии. В литературе приводятся значения ионных радиусов этих элементов, в частности $r_{\text{Sm}^{2+}} = 1,27 \text{ \AA}$ и $r_{\text{Yb}^{2+}} = 1,06 \text{ \AA}$, которые в точности совпадают с ионными радиусами стронция и кальция соответственно. В связи с этим можно было бы ожидать также близости свойств однотипных соединений этих элементов при условии равенства форм.

Это предположение отчасти уже было подтверждено нами [1] путем сравнения диаграмм плавкости систем $\text{KCl} - \text{MCl}_2$, где $\text{M} = \text{Sm, Yb, Ca}$ и Sr .

Данные по давлению насыщенного пара всех четырех интересующих нас дихлоридов [2, 3] в целом также свидетельствуют о сродстве этих соединений, однако здесь наблюдается любопытная особенность: наиболее близкими оказываются давления у пар $\text{SmCl}_2 - \text{CaCl}_2$ и $\text{YbCl}_2 - \text{SrCl}_2$ (см. табл. 1), что несколько неожиданно.

В настоящей работе приводятся данные по давлению насыщенного пара в системах $\text{KCl} - \text{SmCl}_2$, $\text{KCl} - \text{YbCl}_2$, $\text{KCl} - \text{CaCl}_2$ и $\text{KCl} - \text{SrCl}_2$, а в последних двух также данные по брутто-составу пара.

Необходимые для работы дихлориды SmCl_2 и YbCl_2 мы получали восстановлением безводных трихлоридов следующим образом.

Восстановление YbCl_3 проводилось металлическим цинком при $900-950^\circ$ в атмосфере аргона [4]. По окончании реакции избыток металла и хлористый цинк отгонялись в вакууме, а оставшийся кристаллический продукт зеленого цвета представлял собой YbCl_2 .

Дихлорид самария мы получали по реакции копропорционирования стехиометрических количеств Sm и SmCl_3 при 900° [4]. Полученный SmCl_2 представлял вещество черного цвета.

Оба синтезированных продукта были хорошо растворимы в воде, анализ их на содержание р. з. э. и хлора дал хорошую сходимость со значениями, вычисленными из форм SmCl_2 и YbCl_2 .

Давление насыщенного пара в системах $\text{KCl} - \text{MCl}_2$ ($\text{M} = \text{Sm, Yb, Ca}$ и Sr) мы измеряли методом «точек кипения» [5] при температурах 1050 и 1150° над расплавами, содержащими 25, 50 и 75 мол. % KCl , причем во избежание значительных изменений в составе расплава в каждом опыте использовалась новая и достаточно большая порция проплавленной смеси.

Результаты измерения давления пара приведены в табл. 2, а также на рисунках а и б.

Таблица 1

t, °C	Давление пара, мм рт. ст.			
	SmCl ₂	SrCl ₂	YbCl ₂	CaCl ₂
1300	3,4	1,0	1,3	3,4
1350	5,6	1,8	2,5	6,0
1400	10,5	3,1	4,4	10,5

Таблица 2

Температура, °C	Содержание KCl в расплаве, мол. %	Давление пара в системах, мм рт. ст.				Температура, °C	Содержание KCl в расплаве, мол. %	Давление пара в системах, мм рт. ст.			
		Yb	Ca	Sm	Sr			Yb	Ca	Sm	Sr
1050	0	0,03	0,07	0,09	0,02	1150	0	0,16	0,38	0,47	0,12
	25	5,0	4,0	5,0	6,0		25	10,0	12,0	18,0	15,0
	50	10,0	9,0	12,0	11,0		50	29,5	28,0	35,0	33,5
	75	19,5	20,0	22,0	21,0		75	48,0	48,0	55,0	55,0
	100	29,0	29,0	29,0	29,0		100	88,0	88,0	88,0	88,0

Из приведенных данных следует, что, во-первых, в рассматриваемых системах наблюдается лишь небольшое отклонение от закона Рауля, а, во-вторых, как и в случае диаграмм плавкости, имеет место большое сходство диаграмм $\text{P} - \text{X}$ для систем $\text{KCl} - \text{CaCl}_2$ и $\text{KCl} - \text{YbCl}_2$, $\text{KCl} - \text{SrCl}_2$ и $\text{KCl} - \text{SmCl}_2$. Проведенные аналогии позволяют допустить, что и многие другие свойства, в том числе и составы фаз в этих системах, будут также близкими. Поэтому последующие исследования мы проводили в системах $\text{KCl} - \text{CaCl}_2$ и $\text{KCl} - \text{SrCl}_2$, считая их модельными.

С помощью упомянутого выше метода «точек кипения», путем анализа конденсатов, образующихся в более холодной части прибора, были получены данные по содержанию в них калия и щелочноземельных металлов, т. е. данные по брутто-составу пара.

Поскольку отбор конденсатов мог заметно изменить состав расплавов, весовое количество последнего бралось большим сравнительно с опытами по определению давления пара в 5—10 раз.

Для установления содержания калия и щелочноземельных металлов в конденсатах был использован метод пламенной фотометрии, позволяющий свести к минимуму весовые количества отбираемых на анализ проб.

Результаты анализа конденсатов приведены в табл. 3.

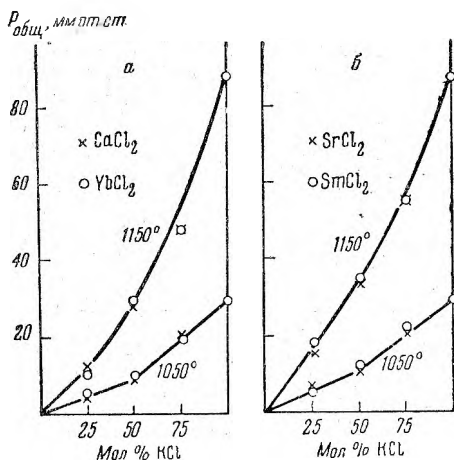
Как видно из приведенной таблицы, значения N уменьшаются как в направлении увеличения содержания KCl в расплаве, так и при переходе от Ca к Sr , но практически не зависят от температуры, что находится в согласии с ранее полученными для систем $KCl - LnCl_2$ результатами [6].

Из сопоставления данных табл. 2 и 3 видно, что содержание хлоридов щелочноземельных металлов в конденсатах, в некоторых случаях превышающее 30 мол.%, противоречит большому различию в летучести простых форм (на 2—3 порядка в рассматриваемом интервале температур). Этот факт может быть объяснен только предположением существования в паре достаточно летучих сложных форм, включающих как щелочные, так и щелочноземельные элементы.

Сделанное заключение не должно казаться странным, поскольку в литературе имеется материал, убедительно показывающий, что галогениды и других элементов II группы периодической системы, например, бериллия [7, 8], магния [9], кадмия [10], равно как и многих других элементов в двухвалентном состоянии с галогенидами щелочных металлов (см. например [11]) образуют летучие, в ряде случаев весьма устойчивые в парах соединения, природа которых пока еще не установлена.

Диаграммы давление насыщенного пара — состав расплава в системах:

$a - KCl - CaCl_2$ и $KCl - YbCl_2$; $b - KCl - SrCl_2$ и $KCl - SmCl_2$



В заключение следует отметить, что поскольку все изученные нами свойства дихлоридов самария и стронция, иттербия и кальция попарно близки между собой, можно

Таблица 3

Температура, °C	Содержание KCl в расплаве, мол. %	Состав конденсатов, мг $N = \frac{nMCl_2}{nKCl}$ (n — число молей)					
		Ca	K	Sr	K	Ca	Sr
1050	25	0,072	0,149	0,133	0,250	0,47	0,24
	50	0,091	0,282	0,220	0,650	0,31	0,15
	75	0,052	0,635	0,019	0,295	0,08	0,03
1150	25	0,078	0,140	0,040	0,074	0,54	0,28
	50	0,030	0,108	0,090	0,300	0,27	0,13
	75	0,025	0,135	0,060	0,740	0,18	0,04

предположить, что в системах $KCl - SmCl_2$ и $KCl - YbCl_2$ паровая фаза также содержит молекулы сложных соединений, включающих щелочные и редкоземельные элементы.

Литература

1. С. А. Фрид, О. Г. Поляченко, Г. И. Новиков. Ж. неорганической химии, 9, 472 (1964).
2. О. Г. Поляченко, Г. И. Новиков. Вестн. Ленинградск. ун-та, № 16, вып. 3, 133 (1963).
3. Г. И. Новиков, Ф. Г. Гаврюченков. Ж. неорганической химии, 9, 475 (1964).
4. О. Г. Поляченко. Термодинамическое исследование хлоридов редкоземельных элементов низшей валентности (диссертация), Ленинград, 1963.

5. Г. И. Новиков, О. Г. Поляченко. Ж. неорган. химии, 6, 1951 (1961)
6. Г. И. Новиков, А. К. Баев. Вестн. Ленинградск. ун-та, № 16, вып. 3, 89 (1962).
7. И. Н. Шейко, В. Г. Фещенко. Укр. хим. журн., 38, 478 (1962).
8. K. Sense, R. Stone. J. Phys. Chem., 62, 453 (1958).
9. I. Barton, H. Bloom. Trans. Faraday Soc., 55, 1792 (1959).
10. E. Schries, H. Clark. J. Phys. Chem., 67, 1259 (1963).
11. А. К. Баев. Термодинамическое исследование двойных соединений в системах хлористый калий — хлориды некоторых редкоземельных элементов (диссертация), Ленинград, 1962.

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова
Химический факультет

Поступила в редакцию
30 сентября 1963 г.

УДК. 546. 45'131—162.3:548.73

К. Н. СЕМЕНЕНКО, П. Я. ТУРОВА

СТРОЕНИЕ ГИДРАТА-ЭФИРАТА ХЛОРИСТОГО БЕРИЛЛИЯ

В 1928 г. Чупр и Шаланский [1] сообщили о синтезе довольно необычных соединений — гидратов-эфиратов галогенидов бериллия состава $BeCl_2 \cdot 3H_2O \cdot (C_2H_5)_2O$, где $G = Cl$ или Br и $BeI_2 \cdot 2H_2O \cdot 2(C_2H_5)_2O$. (Соединение аналогичного состава, содержащее диоксан — $BeCl_2 \cdot 3H_2O \cdot C_4H_{10}O_2$ — было описано впоследствии Райффом [2].) Кристаллы этих комплексов были получены при незначительном охлаждении водно-эфирных растворов галогенидов, насыщенных соответствующим галоидоводородом. После отделения от маточного раствора сразу же начиналось разложение кристаллов, причем, по мнению авторов, происходило только выделение эфира. Помимо аналитических данных, в работе Чупра и Шаланского приводятся лишь кинетические кривые потери в весе исследуемых образцов гидратов-эфиратов, кристаллы которых, предварительно смешанные с навеской CaO , выдерживались при комнатной температуре в эксикаторе над H_2SO_4 .

В настоящем сообщении мы приводим некоторые результаты исследования комплекса Чупра и Шаланского — гидрата-эфирата хлористого бериллия.

Кристаллы гидрата-эфирата синтезировались по методике, приведенной в работе [1]. Для анализа иглообразные кристаллы комплекса отделялись на стеклянном фильтре (№ 1) от охлажденного раствора и быстро переносились во взвешенный бюкс. Определение C , H и Be (в виде BeO — остатка после сжигания навески) осуществлялось микрометодом * в течение нескольких минут после отделения кристаллов от маточника. В препарате, сохранявшемся при $-10-0^\circ$ в течение часа после отделения от маточника, содержание углерода снизилось уже до 16—17%.

Найдено, %: Be — 3,94; 3,74; Cl — 33,67; 33,33;
 C — 19,97; 20,51; H — 7,30; 8,21.

Для $BeCl_2 \cdot 4H_2O \cdot (C_2H_5)_2O \cdot 0,25HCl$ вычислено, %: Be — 3,82; Cl — 33,98; C — 20,41;
 H — 7,76.

Для $BeCl_2 \cdot 3H_2O \cdot (C_2H_5)_2O$ вычислено, %: Be — 4,34; Cl — 34,09;
 C — 23,10. H — 7,70

Результаты многократно проведенных аналитических определений свежеприготовленных препаратов, в отличие от данных Чупра и Шаланского, соответствуют формуле тетрагидрата — моноэфирата, содержащего еще около четверти молекулы HCl .

Рентгеновское исследование гидрата-эфирата проводилось по методу качания с помощью камеры РКОП. Для этого монокристалл очень быстро переносился из-под маточника в капилляр, охлаждаемый сухим льдом и запаивался. Съемка проводилась при комнатной температуре, поэтому емкость капилляра не должна была значительно превышать объем кристалла (в противном случае происходило выветривание эфира, сопровождавшееся распылением исследуемого образца).

$BeCl_2 \cdot 4H_2O \cdot (C_2H_5)_2O \cdot 0,25HCl$ кристаллизуется триклинно с параметрами элементарной ячейки $a = 6,8 \pm 0,1$; $b = 21 \pm 1$, $c = 8,2 \pm 0,1$ А, $\alpha \sim 95 \pm 2^\circ$, $\beta = \gamma \sim 90 \pm 2^\circ$. При экспериментальной плотности 1,3 ** ячейка содержит 4 молекулы $BeCl_2 \cdot 4H_2O \cdot (C_2H_5)_2O \cdot 0,25HCl$.

* Органический микроанализ проводился А. Я. Левиной и Р. И. Савостьяновой.

** Найдена методом безразличного взвешивания в смеси бензола и бромформа.