

В работе использовался предварительно проплавленный хлористый калий квалификации «х.ч.». Хлорид эрбия получали хлорированием окиси марки «чистый-1» хлором, насыщенным парами S_2Cl_2 . Полученный таким образом продукт полностью растворялся в воде без образования мути и имел, по данным анализа, отношение Cl : Er = $2,98 \pm 0,02$.

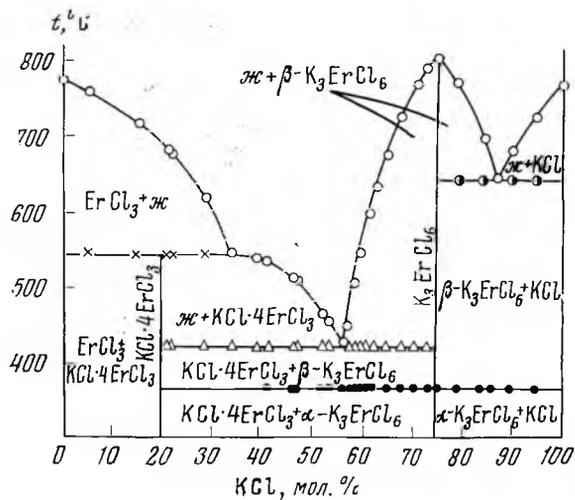


Диаграмма плавкости в системе $ErCl_3 - KCl$

Ввиду очень сильной гигроскопичности и гидролизуетости хлорида эрбия для работы была выбрана методика, полностью исключавшая какое-либо увлажнение хлорида. Хлориды калия и эрбия имели температуры плавления 772 и 773° С соответственно.

« Данные термического анализа системы $ErCl_3 - KCl$

| Содержание KCl, мол. % | Температурные остановки, °C | | | | |
|------------------------|-----------------------------|-------------------------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|
| | на линии ликвидуса | разложение соединения $KCl \cdot 4ErCl_3$ | плавление эвтектики $KCl \cdot 4ErCl_3 + K_3ErCl_6$ | плавление эвтектики $K_3ErCl_6 + KCl$ | полиморфное превращение K_3ErCl_6 |
| 0,0 | 773 | — | — | — | — |
| 5,0 | 762 | 549 | — | — | — |
| 14,0 | 723 | 547 | — | — | — |
| 21,2 | 679 | 540 | 420 | — | — |
| 24,3 | 658 | 550 | 423 | — | — |
| 28,5 | 624 | 548 | 430 | — | — |
| 33,2 | 554 | 550 | 430 | — | — |
| 39,2 | 541 | — | 427 | — | — |
| 41,1 | 537 | — | 430 | — | — |
| 46,5 | 509 | — | 426 | — | 360 |
| 52,0 | 463 | — | 430 | — | 360 |
| 53,0 | 456 | — | 434 | — | 361 |
| 56,6 | 430 | — | 430 | — | 364 |
| 58,3 | 509 | — | 425 | — | 360 |
| 59,5 | 532 | — | 424 | — | 364 |
| 62,4 | 609 | — | 430 | — | 362 |
| 65,4 | 672 | — | 426 | — | 366 |
| 67,5 | 734 | — | 424 | — | 361 |
| 72,5 | 794 | — | 432 | — | 375 |
| 75,0 | 808 | — | — | — | 373 |
| 78,2 | 780 | — | — | 645 | 369 |
| 85,0 | 700 | — | — | 649 | 370 |
| 86,8 | 646 | — | — | 646 | 365 |
| 90,1 | 680 | — | — | 646 | 365 |
| 95,0 | 730 | — | — | 647 | 371 |
| 100,0 | 772 | — | — | — | — |

Исследование взаимодействия компонентов проводили методом термического анализа с записью кривых температура — время с помощью пирометра Курнакова. Навески смесей хлоридов были ~ по 100—150 мг. Для работы использованы кварцевые ампулы. Результаты термического анализа системы $\text{ErCl}_3 - \text{KCl}$ приведены в таблице и на рисунке.

Эвтектика, образованная соединениями K_3ErCl_6 и $\text{KCl} \cdot 4\text{ErCl}_3$, приходится на состав с содержанием KCl 56 мол. % и плавится при 426°C . Соединение K_3ErCl_6 и KCl образуют эвтектику, содержащую 87 мол. % KCl и плавящуюся при 647°C . Судя по величине тепловых эффектов, соответствующих температурным остановкам на 364°C , последние вызваны полиморфным превращением соединения K_3ErCl_6 . Соединение K_3ErCl_6 плавится при 808°C , соединение $\text{KCl} \cdot 4\text{ErCl}_3$ плавится incongruently при 547°C .

Сравнивая диаграммы плавкости систем $\text{KCl} - \text{LnCl}_3$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ [1—3], Y [4, 5], Sm [6]), можно судить об упрочении характерного для всех этих систем* соединения K_3LnCl_6 при уменьшении радиуса центрального атома, т. е. в ряду $\text{La} - \text{Lu}$.

Расчет линий ликвидуса по уравнению Шредера, проведенный нами для системы $\text{ErCl}_3 - \text{KCl}$, и по литературным данным для систем $\text{KCl} - \text{LnCl}_3$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$), дает наилучшее совпадение с опытом, если предположить, что в расплавах, обогащенных хлористым калием, эрбий находится в виде иона $(\text{ErCl}_6)^{3-}$ и в расплавах, обогащенных хлоридом эрбия, образует комплексный ион $(\text{ErCl}_4)^-$. Такие выводы согласуются с электрохимическим исследованием системы $\text{CeCl}_3 - \text{KCl}$ [7], согласно которому в расплавах, содержащих меньше 50 мол. % KCl , имеются ионы $(\text{CeCl})^-$, а в расплавах, содержащих большее количество хлористого калия, образуются комплексы $(\text{CeCl}_6)^{3-}$.

Литература

1. Г. И. Новиков, А. К. Баев, Вестн. Ленинградск. ун-та, № 22, 116 (1961).
2. И. С. Морозов, В. П. Ионов, Б. Г. Коршунов. Ж. неорган. химии, 4, 1457 (1959).
3. З. Н. Шевцова, Л. А. Котцер, Б. Г. Коршунов. Изв. высш. учебн. завед., Цветн. мет., № 1, 121 (1962).
4. И. С. Морозов, З. Н. Шевцова, Ли Чи-фа. Ж. неорган. химии, 9, 2606 (1964).
5. Б. Г. Коршунов, Д. В. Дробот. Ж. неорган. химии, 9, 222 (1964).
6. Б. Г. Коршунов, Д. В. Дробот, В. В. Бухтияров, З. Н. Шевцова. Ж. неорган. химии, 9, 1427 (1964).
7. S. Senderoff, Y. W. Mellors, R. S. Bredas. Ann. N. Y. Acad. Sci., 79, 878 (1960).

Поступила в редакцию
5 февраля 1965 г.

УДК 541.123:546.681.3'131+546.234'13
УДК 541.123:546.681.3'131+546.244'13

П. И. ФЕДОРОВ, Л. П. ХАГЛЕЕВА

СИСТЕМЫ $\text{GaCl}_3 - \text{SeCl}_4$, $\text{GaCl}_3 - \text{TeCl}_4$

Данных о характере взаимодействия в этих двойных системах в литературе нет. Исследование систем производилось нами методом термического анализа. Исходный хлорид галлия был получен хлорированием металлического галлия, как описано ранее [1]; тетрахлорид селена — хлорированием элементарного селена. Тетрахлорид теллура использован реактивный, марки «ч.д.а.».

Смеси исходных хлоридов помещались в сосуды Степанова из молибденового стекла, которые затем запаивались. Для приближения к равновесному состоянию смеси после сплавления подвергались медленному охлаждению вместе с печью.

Для изучения диаграмм состояния записывались дифференциальные кривые нагревания сплавов с помощью пирометра Курнакова. В области низких температур термический анализ в некоторых случаях проводился с помощью термисторов, как описано ранее [2].

Результаты исследования системы из хлоридов галлия и селена представлены в табл. 1, а лостроенная по ним диаграмма состояния показана на рисунке. Система была изучена только до содержания 80 мол. % тетрахлорида селена, так как при попытках сплавления смесей с большим содержанием SeCl_4 сосуды Степанова взрыва-

* Кроме системы $\text{KCl} - \text{LaCl}_3$.