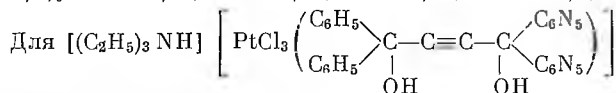
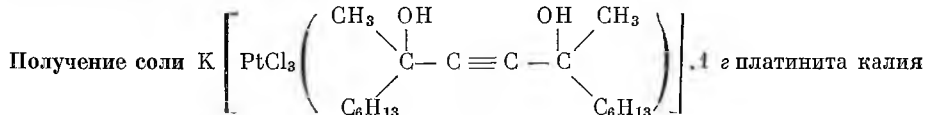


Анализ вещества дал следующие результаты:

Найдено, %: С — 51,60, Н — 5,07; N — 2,04; Cl — 13,3; Pt — 24,3.



вычислено, %: С — 51,42; Н — 4,79; N — 1,76; Cl — 13,42; Pt — 24,57.



K_2PtCl_4 был растворен в воде, 1 г гликоля симметрично-диметилдигексилбутиндиола, растворенный в спирте, был прилит к раствору платинита. Если при сливании растворов высаживался платинит калия, то к смеси прибавлялось немного воды, чтобы растворить платинит, но не так много, чтобы избытком воды не высадился гликоль. Подобрав соотношение воды и спирта так, чтобы оба компонента оставались в растворе, смесь веществ нагревалась до 20—22° в течение 8—10 дней. О конце реакции мы судили по пожелтению раствора и по появлению значительного количества хлористого калия, который мы обнаруживали под микроскопом в высохшей капле раствора. По прошествии этого срока реакционная смесь оставлялась в открытой чашке для испарения растворителя. Сухой остаток обрабатывался безводным ацетоном для отделения продукта реакции от хлористого калия и от не вступившего в реакцию платинита. Эти соли оставались нерастворенными, а новая получившаяся при реакции соль и остаток не вступившего в реакцию гликоля растворялись в ацетоне.

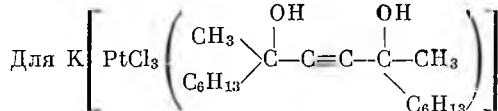
Ацетоновый раствор оставлялся для испарения и оставшаяся после испарения ацетона масса многократно обрабатывалась абсолютным эфиром для удаления гликоля.

Полученное вещество представляло собою кристаллы светло-желтого цвета с температурой плавления 125—126°. Это вещество растворяется в ацетоне, метиловом и этиловом спиртах, в уксусно-этиловом эфире, диоксане, но не растворяется в воде, эфире, хлороформе.

При обработке раствора этого вещества тиомочевинной из него выделяется ацетиленовый гликоль, который легко обнаруживается с помощью упомянутой уже реакции.

Анализ вещества дал следующие результаты:

Найдено, %: С — 34,95, Н — 5,42; Cl — 17,21.



вычислено, %: С — 34,7; Н — 5,46; Cl — 17,14.

Литература

- С. В. Буховец, Н. К. Пухова. Ж. неорганической химии, 3, 1714 (1958).
- С. В. Буховец. Ж. общ. химии, 11, 1046 (1941).

Поступила в редакцию
1 июня 1963 г.

546.659'131+546.668'131

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

ДИАГРАММЫ ПЛАВКОСТИ СИСТЕМ, ОБРАЗОВАННЫХ ДИ- И ТРИХЛОРИДАМИ САМАРИЯ И ИТТЕРБИЯ С ХЛОРИСТЫМ КАЛИЕМ

В настоящее время наблюдается значительный прогресс в исследованиях дигалогенидов редкоземельных элементов (р. з. э.) [1,2]. Однако влияние посторонних солей на относительную устойчивость этих соединений до сих пор почти не рассматривалось. Между тем известны многочисленные случаи [3,4], когда та или иная валентная форма избирательно стабилизируется в присутствии других солей. Это явление часто объясняется образованием ацидокомплексных соединений [5], устойчивость которых для разных ступеней окисления одного и того же элемента различна.

Что касается хлоридов р. з. э., то изучено взаимодействие некоторых трихлоридов с хлоридами щелочных металлов [6] и во всех случаях отмечено образование в твердой фазе ряда соединений. Комплексообразование в этих системах было обнаружено также в расплаве [7] и в парах [6]. Сведений о взаимодействии дихлоридов р. з. э. с хлоридом калия в литературе нами не найдено.

Для того, чтобы сделать качественные заключения о влиянии KCl на относительную устойчивость ди- и трихлоридов р. з. э. в конденсированном состоянии, которая определяется, в основном, равновесиями



мы исследовали термографическим методом взаимодействие KCl с устойчивыми дихлоридами самария и иттербия, а также с соответствующими трихлоридами.

Метод синтеза исходных трихлоридов и техника термографических исследований описаны ранее [8]. Дихлорид самария получался сплавлением стехиометрических количеств трихлорида и металла, а дихлорид иттербия — восстановлением трихлорида металлическим цинком.

Полученные диаграммы плавкости систем $\text{SmCl}_2\text{—KCl}$ и $\text{YbCl}_2\text{—KCl}$ приведены на рис. 1.

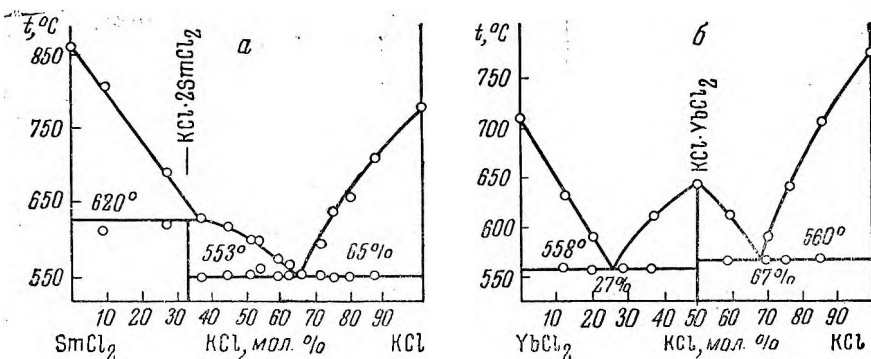


Рис. 1. Диаграммы плавкости систем $\text{SmCl}_2\text{—KCl}$ (а) и $\text{YbCl}_2\text{—KCl}$ (б)

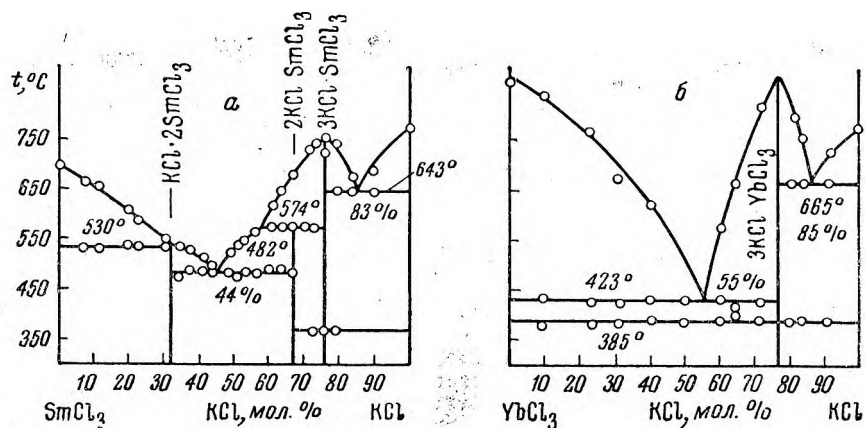


Рис. 2. Диаграммы плавкости систем $\text{SmCl}_3\text{—KCl}$ (а) и $\text{YbCl}_3\text{—KCl}$ (б)

В обеих системах образуются в твердом состоянии индивидуальные химические соединения: в системе $\text{SmCl}_2\text{—KCl}$ — плавящееся с разложением соединение $\text{KCl} \cdot 2\text{SmCl}_2$, в системе $\text{YbCl}_2\text{—KCl}$ плавящееся без разложения соединение $\text{KCl} \cdot \text{YbCl}_2$. При рассмотрении полученных диаграмм обращает на себя внимание их сходство с диаграммами плавкости $\text{SrCl}_2\text{—KCl}$ и $\text{CaCl}_2\text{—KCl}$ [9], что, по-видимому, связано с близостью ионных радиусов пар $\text{Sr}^{2+}\text{—Sm}^{2+}$ и $\text{Ca}^{2+}\text{—Yb}^{2+}$ (1,27 и 1,06 Å). Как известно [10], дихлориды самария, европия и иттербия близки к дихлоридам щелочноземельных элементов также по структуре и некоторым другим свойствам.

Расчет линий ликвидуса полученных диаграмм по уравнению Шредера с использованием в качестве теплоты плавления дихлоридов значения 6 ккал/моль [10] свидетельствует об образовании в расплаве при больших концентрациях дихлоридов комплексных ионов SmCl_2^- и YbCl_2^- , а при больших концентрациях KCl — комплексных ионов SmCl_1^- , YbCl_1^- и YbCl_0^- . Устойчивость подобных комплексных ионов, образованных иттербием, по-видимому, больше, чем в случае самария, в соответствии с

увеличением кислотных свойств при уменьшении ионных радиусов двухзарядных ионов от самария к иттербию.

Полученные нами диаграммы плавкости систем $\text{SmCl}_3\text{—KCl}$ и $\text{YbCl}_3\text{—KCl}$ приведены на рис. 2.

Система $\text{SmCl}_3\text{—KCl}$ была уже изучена ранее [1], произведенные нами повторные измерения обнаружили, кроме уже установленных соединений $3\text{KCl}\cdot\text{SmCl}_3$ и $2\text{KCl}\cdot\text{SmCl}_3$, еще одно соединение $\text{KCl}\cdot 2\text{SmCl}_3$, плавящееся с разложением. Эффект при температуре 360° мы связываем с фазовым переходом соединения $3\text{KCl}\cdot\text{SmCl}_3$. Подобное превращение отмечено во всех изученных ранее системах $\text{LnCl}_3\text{—KCl}$, а также в системе $\text{YbCl}_3\text{—KCl}$ (385°).

Диаграмма плавкости системы $\text{YbCl}_3\text{—KCl}$ (рис. 2) отличается от всех остальных наличием лишь одного химического соединения состава $3\text{KCl}\cdot\text{YbCl}_3$.

Сопоставление приведенных на рис. 2 диаграмм с имеющимися в настоящее время диаграммами для других р. з. э. (La , Ce , Pr , Nd , Er) [12] показывает, что в ряду La—Lu наблюдается определенная тенденция в изменении основных характеристик диаграмм плавкости трихлорид — хлористый калий, а именно, происходит постепенное упрочнение формы $3\text{KCl}\cdot\text{LnCl}_3$ и, как следствие этого, вытеснение других форм и упрощение диаграмм плавкости. Такое изменение устойчивости двойных хлоридов $3\text{KCl}\cdot\text{LnCl}_3$ можно объяснить, если считать, что они построены по кислотно-основному типу, т. е. K_3LnCl_6 , а у всех остальных соединений главную роль играет не кислотно-основное взаимодействие, а структурные факторы. Действительно, предполагается, что кислотные свойства р. з. э. увеличиваются при переходе от лантана к лютецию в соответствии с уменьшением в том же направлении радиусов трехзарядных ионов.

Расчет линий ликвидуса полученных диаграмм по уравнению Шредера свидетельствует о том, что при больших концентрациях трихлоридов в расплаве образуются комплексные ионы SmCl_6^{3-} и YbCl_6^{3-} , а при больших концентрациях KCl — ионы SmCl_6^{3-} и YbCl_6^{3-} . Ранее существование в расплаве подобных комплексных ионов было установлено для системы $\text{CeCl}_3\text{—KCl}$ [7].

Сопоставляя результаты, полученные для ди- и трихлоридов самария и иттербия, можно видеть, что для выяснения влияния KCl на равновесие реакций (1) и (2) необходимо учитывать образование в расплаве целого ряда комплексных ионов, а в твердом состоянии ряда соединений, что чрезвычайно затрудняет количественное решение этой задачи. Вместе с тем, поскольку хлористый калий образует комплексные ионы (или соединения) как с дихлоридами, так и с трихлоридами, и поскольку тепловые эффекты и изменения энтропии для реакций в конденсированном состоянии обычно невелики и для большинства р. з. э. много меньше соответствующих значений ΔH^0 и ΔS^0 для реакций (1) и (2), то результирующий эффект добавления KCl , по-видимому, должен быть небольшим. Заметного влияния KCl на относительную устойчивость дихлоридов р. з. э. в твердом состоянии можно ожидать лишь тогда, когда ΔF^0 процесса диспропорционирования по схеме (1) близко к нулю, как это имеет место для дихлорида неодима [8]. Во всех остальных случаях хлористый калий, по-видимому, мало влияет на относительную устойчивость ди- и трихлоридов, р. з. э. в конденсированном состоянии.

ВЫВОДЫ

Термографическое изучение систем $\text{SmCl}_3\text{—KCl}$, $\text{SmCl}_2\text{—KCl}$, $\text{YbCl}_3\text{—KCl}$, $\text{YbCl}_2\text{—KCl}$ показало, что в этих системах имеет место комплексообразование как в твердом состоянии, так и в расплаве. Заметного влияния хлористого калия на относительную устойчивость ди- и трихлоридов р. з. э. в конденсированном состоянии можно ожидать лишь в случае дихлорида неодима.

Литература

1. J. D. Corbett, L. F. Druding, W. J. Burkhard, C. B. Lindahl. Discuss. Faraday Soc., N 32, 79 (1961).
2. О. Г. Поляченко. Термодинамическое исследование хлоридов редкоземельных элементов низшей валентности. Автореферат диссертации, Ленинград, 1963.
3. R. Horpe, W. Lieber. Z. anorg. Chem., 313, 221 (1961).
4. J. D. Corbett, W. J. Burkhard, L. F. Druding. J. Amer. Chem. Soc., 83, 76 (1961).
5. J. D. Corbett, R. C. McMillan. J. Amer. Chem. Soc., 78, 2906 (1956).
6. А. К. Баев. Термодинамическое исследование двойных соединений в системах хлористый калий — хлориды некоторых редкоземельных элементов. Автореферат канд. диссертации, Ленинград, 1962.
7. S. Senderoff, G. W. Mellors, R. I. Bretz. Ann. N. Y. Acad. Sci., 79, 878 (1960).
8. Г. И. Новиков, О. Г. Поляченко. Ж. неорган. химии, 8, 1053 (1963).

9. Справочник по плавкости солевых систем, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1961, т. 1.
 10. В. В. Серебрянников. Химия редкоземельных элементов. Изд. Томск. ун-та, Томск, 1959.
 11. Сун Юй-линь, Г. И. Новиков. Ж. неорган. химии, 8, 700 (1963).
 12. Г. И. Новиков, А. К. Баев. Вестн. ЛГУ, № 22, сер. физики и химии, вып. 4, 116 (1961).

Ленинградский государственный
 университет
 Химический факультет

Поступила в редакцию
 4 июня 1963 г.

536.65

Г. И. НОВИКОВ, Ф. Г. ГАВРЮЧЕНКОВ

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ХЛОРИДОВ Ca, Sr, Ba

Испарение хлоридов щелочноземельных элементов в настоящее время изучено недостаточно. Надежными можно считать данные только для хлоридов бериллия [1] и магния [2], а для хлоридов Ca, Sr и Ba имеются лишь оценочные данные Брюэра [3].

Методом точек кипения [4] нами измерено давление насыщенного пара хлоридов Ca, Sr и Ba в интервале температур 1315—1437°. Температура измерялась с точностью $\pm 2^\circ$, давление — с точностью $\pm 0,1$ мм рт. ст. с помощью манометра МЧР-3. Полученные нами результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Давление насыщенного пара хлоридов Ca, Sr, Ba в зависимости от температуры

CaCl ₂		SrCl ₂		BaCl ₂		CaCl ₂		SrCl ₂		BaCl ₂	
t°, C	p, мм рт. ст.	t°, C	p, мм рт. ст.	t°, C	p, мм рт. ст.	t°, C	p, мм рт. ст.	t°, C	p, мм рт. ст.	t°, C	p, мм рт. ст.
1318	3,8	1347	1,6	1315	1,5	1426	13,6			1400	3,4
1326	4,6	1393	3,0	1358	2,5	1428	14,1			1437	5,5
1382	8,3	1437	4,1	1400	4,0						

Основную неточность в измерениях вносит то обстоятельство, что во всем рабочем интервале температур мы имели дело с очень небольшими давлениями насыщенного пара. С этой точки зрения наиболее надежными следует считать данные для CaCl₂, наименее точными — для SrCl₂.

По данным табл. 1, а также используя данные [5] по теплоемкости расплавленных хлоридов и оценочные значения теплоемкости хлоридов в газообразном состоянии, были выведены уравнения зависимости давления насыщенного пара от температуры для широкого интервала температур и вычислены некоторые термодинамические характеристики рассматриваемых процессов (табл. 2).

Таблица 2

Термодинамические характеристики процесса испарения хлоридов Ca, Sr, Ba

Хлорид	Испарение					Сублимация		T _{кип.} , °C
	Коэффициенты уравнения $\lg p_{\text{мм}} = A - b/T + c \lg T$			ΔH_{T}^0 , ккал/моль	ΔS_{T}^0 , эн. ед.	$\Delta H_{\text{Tпл}}^0$, ккал/моль	$\Delta H_{\text{зсс}}^0$, ккал/моль	
	A	B	C					
CaCl ₂	28,67	17,500	5,33	63±5	28±3	76±5	83±5	2185
SrCl ₂	34,55	18,430	7,15	61±5	26±3	72±5	84±5	2480
BaCl ₂	32,79	17,800	6,69	61±5	26±3	68±5	80±5	2450

Большая величина погрешностей, приводимая нами для теплот и энтропий испарения и сублимации, объясняется вышеуказанной относительной неточностью измерений. Стандартные энтропии сублимации, полученные нами, по своей величине больше приводимых Брюэром [3] оценочных величин на ~ 10 ккал/моль. Чьи данные