

новке, аналогичной описанной в работе [4]. Для исследования использовались образцы оловоорганических соединений с содержанием суммы примесей $\leq 1 \cdot 10^{-3}\%$.

Давление насыщенного пара несимметричных алкильных соединений олова, способных при нагревании диспропорционировать, определялось методом газо-жидкостной распределительной хроматографии (ГЖХ). Давление пара вычислялось из хроматографических данных по уравнению

$$\lg p = -\lg \tau - \frac{a_1 + b_1 n_c}{RT} + \lg RT + a_2 + b_2 n_c.$$

в котором p — давление насыщенного пара изучаемого соединения, τ — время удерживания этого соединения, n_c — число атомов углерода в молекуле, T — абсолютная температура, a_1 , a_2 , b_1 , b_2 — константы для членов данного гомологического ряда.

Обработанные методом наименьших квадратов результаты экспериментов представлены уравнениями вида

$$\lg p = A/T + B. \quad (1)$$

Коэффициенты A и B в уравнении (1) для изученных алкильных соединений олова представлены в таблице. Проведено сравнение полученных результатов с литературными данными.

Статья полностью депонирована в ВИНТИ.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Умилиш, Ю. Н. Цинковой, Г. Г. Девятых, Ж. физ. химии, **42**, 2320, 1968.

Поступила
30.X.1968

УДК 541.123

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ — ПАР В СИСТЕМАХ, ОБРАЗОВАННЫХ ТРЕХХЛОРИСТЫМ БОРОМ С НЕКОТОРЫМИ МИКРОПРИМЕСЯМИ

Г. Г. Девятых, И. А. Зеляев, В. М. Степанов, Н. Х. Агмулов

Исследовано равновесие жидкость — пар в растворах хлора, фосгена, дихлорметана и хлороформа в треххлористом боре в интервале концентраций от $1 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-2}$ мол.%. Установлено, что в системе треххлористый бор — хлор имеет место отрицательное отклонение от закона Рауля, в остальных — положительное.

Для систем треххлористый бор — фосген и треххлористый бор — дихлорметан исследована зависимость коэффициента распределения от температуры и вычислена теплота растворения. Проведено сравнение с экспериментальными данными результатов расчета коэффициента активности по теории Гильдебранда и по методике, следующей из теории «свободного» объема. Показано, что в последнем случае согласие теории с экспериментом более удовлетворительное и, кроме того, ей подчиняются системы с отрицательным отклонением от закона Рауля.

Статья полностью депонирована в ВИНТИ.

Поступила
17.XII.1968

УДК 536.423:546.131 + 546.682

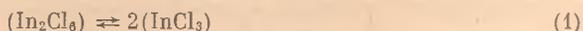
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИМЕРИЗАЦИИ ГАЗООБРАЗНОГО ТРИХЛОРИДА ИНДИЯ

О. Н. Комшилова, Г. И. Новиков, О. Г. Поляченко

Проведено тензиметрическое исследование процессов в ненасыщенном паре трихлорида индия. Измерения молекулярного веса в ненасыщенном паре проводили при температурах до 1000°C и давлениях до 2 атм. статическим методом с мембранным нуль-манометром, изготовленным из оптического кварца. Безводный трихлорид индия синтезировали непосредственно в мембранной камере нуль-манометра из навесок металлического индия полупроводниковой чистоты и газообразного хлора.

Проведенные измерения и расчеты парциальных давлений показали, что степень димеризации трихлорида индия значительна. Например, при 558°C в паре содержится 57 мол. % In_2Cl_6 . Практически полная диссоциация этих молекул наблюдается лишь при температурах $\sim 1000^\circ\text{C}$ и молекулярная масса в присутствии избытка Cl_2 совпадает с теоретической для InCl_3 (при 998°C найдено $M = 222$, $M_{\text{InCl}_3} = 221,1$).

На основании полученных данных рассчитаны термодинамические характеристики реакции



$\lg K_2$ [мм рт. ст.] = $9,837 \pm 0,051 - 6313 \pm 30 / T$ (480–988° С), (2) $\Delta H^\circ_{1000} = 28,9 \pm 0,1$ ккал/моль, $\Delta S^\circ_{1000} = 31,8 \pm 0,2$ э.е. С учетом приближенного значения ΔC_p реакции (1), равного -4 ккал/моль·град, получаем: $\Delta H^\circ_{298} = 31,7 \pm 0,5$ ккал/моль, $\Delta S^\circ_{298} = 36,6 \pm 0,7$ э.е. Таким образом, в случае хлоридов элементов III А подгруппы наблюдается немонотонное изменение энергий димеризации.

Статья полностью депонирована в ВИНТИ.

Поступила
18.XII.1968

УДК 536.422:546.23

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СУБЛИМАЦИИ ДВУОКИСИ СЕЛЕНА

В. И. Сонин, Г. И. Новиков, О. Г. Поляченко

Статическим методом с кварцевым мембранным нуль-манометром измерено в области 200–320° С давление насыщенного пара над твердой SeO₂ (таблица). Измерения проводили как для чистой SeO₂, так и в присутствии избытка кислорода и селена. Результаты этих опытов совпали, что подтверждает неустойчивость газообразных SeO₃ и SeO при 200–320° С. Измерения молекулярного веса в ненасыщенном паре при 300–1000° С дали значения, практически не отличающиеся от теоретического для SeO₂.

Условия опытов	$\lg P$ (мм рт. ст.) = = $A - B/T$		ΔH°_T , ккал/моль	ΔS° э.е.
	A	B		
SeO ₂ (чистая)	12,522	5807	26,6	44,1
SeO ₂ + O ₂	12,431	5687	26,0	43,7
SeO ₂ + O ₂	12,382	5688	26,0	43,5
SeO ₂ + Se	12,313	5636	25,8	43,2

Усредненное уравнение для давления насыщенного пара над твердой SeO₂ имеет вид

$$\lg P \text{ [мм рт. ст.]} = 12,412 \pm 0,079 - 5705 \pm 64 / T,$$

отсюда $\Delta H^\circ_{530} = 26,1 \pm 0,3$ ккал/моль и $\Delta S^\circ_{530} = 43,6 \pm 0,4$ э.е. С учетом $\Delta C_p = -5$ ккал/моль·град получаем уравнение, справедливое в более широком температурном интервале.

$$\lg P \text{ [мм рт. ст.]} = 20,324 \pm 0,079 - 6284 \pm 64 / T - 2,5 \lg T,$$

отсюда температура, при которой давление достигает 1 атм, равна 326° С, $\Delta H^\circ_{298} = 27,3 \pm 0,3$ ккал/моль, $\Delta S^\circ_{298} = 46,5 \pm 0,4$ э.е. Используя табличные значения $\Delta H^\circ_{298}(\text{SeO}_2)$ и $S^\circ_{298}(\text{SeO}_2)$, получаем $\Delta H^\circ_{298}(\text{SeO}_2) = -26,6 \pm 0,8$ ккал/моль и $S^\circ_{298}(\text{SeO}_2) = 46,8 \pm 0,5$ э.е.

Статья полностью депонирована в ВИНТИ.

Поступила
18.XII.1968

УДК 542.65

ГОРИЗОНТАЛЬНАЯ НАПРАВЛЕННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СИСТЕМЫ KNO₃ — Ca(NO₃)₂

А. Н. Биргинцев, И. И. Горбачева

Направленную кристаллизацию осуществляли без затравки на установке и по методике, описанной в работе [1], с перемешиванием и без перемешивания расплава; опыты проводили в области кристаллизации нитрата калия. Получаемые кривые распределения обрабатывали интегральным методом [2].