

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,  $\tau$  — 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. Циновой, 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  $1000^\circ\text{C}$  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  $558^\circ\text{C}$  в паре содержится 57 мол. %  $\text{In}_2\text{Cl}_6$ . Практически полная диссоциация этих молекул наблюдается лишь при температурах  $\sim 1000^\circ\text{C}$  и молекулярная масса в присутствии избытка  $\text{Cl}_2$  совпадает с теоретической для  $\text{InCl}_3$  (при  $998^\circ\text{C}$  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  $\Delta C_p$  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 A 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 SeO<sub>2</sub> (таблица). Измерения проводили как для чистой SeO<sub>2</sub>, так и в присутствии избытка кислорода и селена. Результаты этих опытов совпали, что подтверждает неустойчивость газообразных SeO<sub>3</sub> и SeO при 200–320° С. Измерения молекулярного веса в ненасыщенном паре при 300–1000° С дали значения, практически не отличающиеся от теоретического для SeO<sub>2</sub>.

| Условия опытов                    | $\lg P$ (мм рт. ст.) =<br>= $A - B/T$ |      | $\Delta H^\circ_T$ ,<br>ккал/моль | $\Delta S^\circ$<br>э.е. |
|-----------------------------------|---------------------------------------|------|-----------------------------------|--------------------------|
|                                   | A                                     | B    |                                   |                          |
| SeO <sub>2</sub> (чистая)         | 12,522                                | 5807 | 26,6                              | 44,1                     |
| SeO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> | 12,431                                | 5687 | 26,0                              | 43,7                     |
| SeO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> | 12,382                                | 5688 | 26,0                              | 43,5                     |
| SeO <sub>2</sub> + Se             | 12,313                                | 5636 | 25,8                              | 43,2                     |

Усредненное уравнение для давления насыщенного пара над твердой SeO<sub>2</sub> 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 KNO<sub>3</sub> — Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

*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].