

хорошо согласуется (с учетом теплот плавления и фазового перехода, а также теплоемкости самария [4]) с величиной, приведенной в цитированной выше статье [1]. Используя для процесса испарения самария значение ΔC_p , равное 11 кал./г-ат. · град (значение C_p для $\text{Sm}_{\text{жидк.}}$ равно 14 кал./г-ат. · град [4], для $\text{Sm}_{\text{газ.}}$ равно 3 кал./г-ат. · град), получаем справедливое в широком температурном интервале уравнение: $\lg P = 27.32 - \frac{11910}{T} - 5.54 \lg T$. Из этого уравнения следует, что температура кипения самария равна 1624°, ΔH испарения при этой температуре равно 33.6 ккал./г-ат., а $\Delta S = 17.7$ энтропийным единицам.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] R. Savage, D. Hudson, F. Spedding, J. Chem. Phys., 30, 221 (1959). — [2] Ан. Н. Несмеянов. Давление пара химических элементов. Изд. АН СССР (1961). — [3] Г. И. Новиков, О. Г. Поляченко, ЖНХ, 6, 1951 (1961). — [4] F. Spedding, J. Mc Keown, A. Daane, J. Phys. Chem., 64, 289 (1960).

Поступило в Редакцию
1 февраля 1963 г.

Ленинградский государственный
университет

К ИССЛЕДОВАНИЮ ДИХЛОРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

О. Г. Поляченко, Г. И. Новиков

С помощью термографического метода нами получены диаграммы плавкости систем $\text{SmCl}_3\text{—Sm}$, $\text{ScCl}_3\text{—Sc}$, $\text{YCl}_3\text{—Y}$. В системе $\text{SmCl}_3\text{—Sm}$ образуется устойчивый дихлорид SmCl_2 (т. пл. 859°) и промежуточное соединение $\text{SmCl}_3 \cdot 4\text{SmCl}_2$, плавящееся с разложением. Реакция SmCl_3 с металлическим самарием является лучшим способом получения чистого SmCl_2 , а EuCl_2 и YbCl_2 легко получают восстановлением трихлоридов металлическим цинком. Дихлорид ScCl_2 плавится с разложением (806°). Кроме того, в системе $\text{ScCl}_3\text{—Sc}$ образуется промежуточное соединение $2\text{ScCl}_3 \cdot \text{ScCl}_2$, также плавящееся с разложением. Растворимость иттрия в YCl_3 составляет всего 2 мол. % при температуре эвтектики 716°. Результаты измерений давления насыщенного пара в системах $\text{LaCl}_3\text{—La}$, $\text{PrCl}_3\text{—Pr}$, $\text{NdCl}_3\text{—Nd}$, $\text{YCl}_3\text{—Y}$, $\text{ScCl}_3\text{—Sc}$ свидетельствуют об атомарном растворении лантана и иттрия и об образовании в расплаве двухвалентных ионов Pr^{2+} , Nd^{2+} , Sc^{2+} . Для процесса диспропорционирования дихлорида на трихлорид и металл ΔH° равно 13 ккал./моль для NdCl_2 и 8 ккал./моль для PrCl_2 , а ΔS° в обоих случаях равно 3 энтропийным единицам (при средней температуре опытов 1250°). По растворению металлического неодима, NdCl_2 и NdCl_3 в растворе HCl были определены стандартные энтальпии образования NdCl_2 и NdCl_3 , равные, соответственно, -163.2 и -246.5 ккал./моль. Для твердых PrCl_2 и ScCl_2 из данных диаграмм плавкости и измерений давления насыщенного пара получены приближенные значения энтальпий образования: -163 и -145 ккал./моль.

Поступило в Редакцию
22 февраля 1963 г.