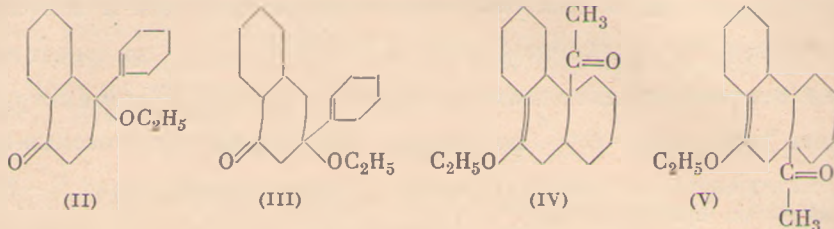


В спектре ядерного магнитного резонанса * этоксикетона отсутствует сигнал этиленового протона и имеется одиночный сигнал метильной группы у карбонила. В ИК-спектре четырехзамещенная двойная связь характеризуется частотой 1675 см^{-1} , карбонильная группа 1712 см^{-1} . На основании этих данных совершенно очевидно, что этоксикетон является производным 1,2,3,4,5,6,7,8,9,12,13,14-додекагидрофенантрена (IV и V).



С целью выяснения механизма каталитического действия эфира фтористого бора в реакциях Дильса нами проведены конденсации изопреена и 2,3-диметилбутадиена-1,3 с α,β -непредельными кетонами: метилвинилкетона, этилпропенилкетона, 1-пропионилциклопентеном-1 и 1-пропионилциклогексеном-1 в бензольном растворе в присутствии указанного катализатора. Реакции проходили при комнатной температуре в течение 1 часа, выход аддуктов достигал 50—75%. Очевидно, что каталитическое действие эфира фтористого бора обусловлено образованием молекулярных соединений кислородсодержащих диенофилов с BF_3 . Несомненный теоретический интерес представляет изучение структурной направленности низкотемпературного диенового синтеза.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] И. А. Фаворская, Л. В. Федорова, *ЖОХ*, 23, 47 (1953). —
 [2] И. А. Фаворская, Л. В. Федорова, *ЖОХ*, 24, 243 (1954). —
 [3] И. А. Фаворская, И. Н. Макарова, *ЖОХ*, 25, 1477 (1955).

Поступило в Редакцию
22 апреля 1963 г.

Ленинградский государственный
университет

О ДАВЛЕНИИ НАСЫЩЕННОГО ПАРА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО САМАРИЯ

О. Г. Поляченко, Г. И. Новиков

Металлический самарий обычно получается возгонкой металла, однако в литературе нет экспериментальных данных по давлению насыщенного пара самария. Сэвэдж, Гудсон и Спеддинг [1] определили масс-спектрометрически теплоту сублимации самария, равную 48,7 ккал./г-ат. при средней температуре 538° . В работе [2] приводятся расчетные уравнения для процессов сублимации и испарения самария. Нами измерено давление насыщенного пара металлического самария (чистота не менее 99,5%) в температурном интервале $1100\text{—}1350^\circ$. Давление определялось методом «точки кипения» [3] в кварцевых ампулах, покрытых внутри плотным слоем молибдена. В указанном температурном интервале зависимость давления насыщенного пара (в мм рт. ст.) от температуры может быть представлена в виде уравнения $\lg P = 7.30 - \frac{8300}{T}$, откуда теплота испарения самария равна 38 ± 1 ккал./г-ат. при средней температуре опыта 1220° . Это значение теплоты испарения

* За снятие спектра ЯМР приносим глубокую благодарность проф. А. А. Петрову.

хорошо согласуется (с учетом теплот плавления и фазового перехода, а также теплоемкости самария^[1]) 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.