

и, судя по длине связей Se—O, вода связана с церием слабее, чем атомы кислорода сульфатных групп.

Третья молекула воды расположена на оси второго порядка и образует водородные связи с атомами кислорода сульфатных групп.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова
Химический факультет

Поступила
20.VI.1972

Статья полностью депонирована в ВИНТИ за № 5319—72 Деп. от 3 января 1973 г.

УДК 548.3

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПЕНТАГИДРАТА СЕЛЕНАТА ТРЕХВАЛЕНТНОГО ЦЕРИЯ

Л. А. Асланов, И. С. Ахмед Фараз, М. А. Порай-Кошиц

Расшифрована кристаллическая структура $\text{Ce}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: $a = 9,82$, $b = 14,05$, $c = 10,69$ Å, $\beta = 92,0^\circ$, пространственная группа $P2_1/a$, $N = 4$, $R = 0,092$.

В каркасной структуре пентагидрата селената церия независимыми являются пять молекул воды, два атома церия и три селенатных иона, два из которых являются тетраденатными. Они соединяют три атома церия одного сорта с одним атомом другого. Третий селенатный ион является пентаденатным, связывает два атома церия одного сорта и два другого, образуя с одним из них металлоцикл.

Для удобства описания кристаллического строения в структуре можно выделить спирали, образованные атомами церия и тетраденатными селенат-ионами. Последние соединяют спирали друг с другом, образуя трехмерную сетку химических связей. Третья, пентаденатная селенатная группа лежит в пространстве между четырьмя спиралями и связывает их между собой, дополнительно скрепляя трехмерный каркас кристаллической структуры.

Один из атомов церия окружен по вершинам «трехшапочной» тригональной призмы (к.ч. равно 9) двумя молекулами воды и атомами кислорода трех селенатных групп. Координационный полиэдр другого атома церия — тетрагональная антипризма (к.ч. равно 8), по вершинам которой расположены две молекулы воды и шесть атомов кислорода селенат-ионов. По-видимому, молекулы воды связаны с атомами церия несколько слабее, чем с селенат-ионами: усредненные расстояния $r(\text{Ce}_1 - \text{O}_{\text{H}_2\text{O}}) = 2,64$ и $r(\text{Ce}_2 - \text{O}_{\text{H}_2\text{O}}) = 2,56$ Å больше, чем $r(\text{Ce}_1 - \text{O}_{\text{SeO}_4}) = 2,55$ и $r(\text{Ce}_2 - \text{O}_{\text{SeO}_4}) = 2,46$ Å. Пятая молекула воды лежит в одной из пустот кристаллического каркаса.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова
Химический факультет

Поступила
20.VI.1972

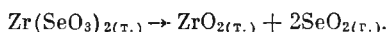
Статья полностью депонирована в ВИНТИ за № 5315—72 Деп. от 3 января 1973 г.

УДК 549.74+546.831

ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ ДИСЕЛЕНИТА ЦИРКОНИЯ

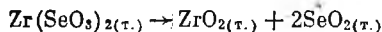
В. П. Нестеренко, Г. Ф. Пинаев, В. В. Печковский

Статическим методом с мембранным нуль-манометром в интервале 490—540° С исследован процесс диссоциации диселенита циркония по реакции



Показано, что данный процесс характеризуется низкой скоростью установления равновесия (37 суток при 540° С).

Согласно полученным экспериментальным данным по давлению диссоциации диселенита циркония определена температура начала разложения диселенита циркония, равная 490° С, и рассчитаны стандартные термодинамические функции этого процесса. Стандартная энтальпия процесса диссоциации диселенита циркония по реакции:



равна: $\Delta H^{\circ}_{298} = 13,1 \pm 5$ ккал/моль. Полученная величина хорошо согласуется со значением $13,9 \pm 0,82$ ккал/моль, полученным нами калориметрическим методом. Стандартная энтальпия образования диселенита циркония составляет $-382,4$ ккал/моль. Абсолютное значение энтропии диселенита циркония равно 44 ± 8 кал/моль·град, что хорошо согласуется с величиной стандартной энтропии диселенита циркония, вычисленной по инкрементам энтропии в системе Латимера ($45,9$ кал/моль·град).

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова
Мнвск

Поступила
3.VII.1972

Статья полностью депонирована в ВИНТИ за № 5021—72 Деп. от 3 ноября 1972 г.

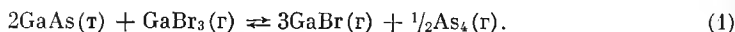
УДК 621.315.592:546.19'681

ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ GaAs — Br₂

*А. В. Сандулова, М. И. Дропюк, К. С. Щербай,
С. С. Варшава*

Статическим методом при помощи кварцевого пульс-манометра в интервале 300—1230° К при концентрациях брома $-0,69; 0,57; 0,39$ мг/см³ измерено общее давление в системе GaAs — Br₂.

На основе этих измерений с учетом реакции диссоциации мышьяка [1] проведен расчет равновесных парциальных давлений компонентов газовой фазы и константы равновесия K_p реакции



Экспериментальные значения K_p обрабатывали по методике [2], и для 95%-ного доверительного интервала получено следующее аналитическое выражение:

$$\lg K_p[\text{ат}^{2,5}] = (20,314 \pm 0,041) - (23,625 \pm 0,044) \frac{10^3}{T}. \quad (2)$$

Из (2) для реакции (1) найдено

$$\Delta H^{\circ}_{1037} = (108,1 \pm 0,2) \text{ ккал/моль}, \quad \Delta S^{\circ}_{1037} = (92,94 \pm 0,19) \text{ э. е.}$$

На основании этих значений, а также данных [3—5] для газообразного GaBr₃ рассчитано

$$\Delta H^{\circ}_{298} = (-85,8 \pm 2,4) \text{ ккал/моль}, \quad S^{\circ}_{298} = (83,7 \pm 1,1) \text{ э. е.}$$

Львовский политехнический институт

Поступила
17.VII.1972

ЛИТЕРАТУРА

1. H. R. Leonhardt, J. Electrochem. Soc., 112, 237, 1965.
2. А. Н. Корнилов, Ж. физ. химии, 61, 3096, 1967.
3. Термические константы веществ, вып. 5, под ред. В. П. Глушко, «Наука», М., 1971.
4. Термодинамические свойства неорганических веществ, под ред. А. П. Зефирова, Атомиздат, М., 1965.
5. А. Н. Крестовников, В. Б. Уфимцев, Е. М. Солопай, Ж. физ. химии, 65, 2654, 1971.

Статья полностью депонирована в ВИНТИ за № 5150—72 Деп. от 29 ноября 1972 г.