

УДК 542.6

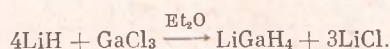
ХИМИЯ

Т. Н. ДЫМОВА, Ю. М. ДЕРГАЧЕВ

РАСТВОРИМОСТЬ ТЕТРАГИДРИДОГАЛЛАТА ЦЕЗИЯ CsGaH₄ В ДИГЛИМЕ

(Представлено академиком И. В. Тананаевым 8 II 1973)

Гидридные комплексы галлия со щелочными металлами являются новыми, практически не изученными соединениями. В ряду гидридогаллатов MGaH₄ первым был получен (¹, ²) моноэфират гидридогаллата лития по реакции



Недавно обменными реакциями в растворе между LiGaH₄ и простыми гидридами МН синтезированы гидридогаллаты MGaH₄ (М = Na — Cs) (³).

Нами получены соединения типа MGaH₄ (М = K — Cs) и M₃GaH₆ (М = Na — Cs) прямым взаимодействием элементов в расплаве М — Ga (⁴) по реакциям

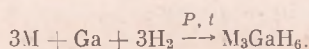
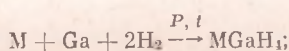


Таблица 1
Результаты анализа твердых фаз, выделенных из диглимовых растворов CsGaH₄

Исходная концентрация раствора CsGaH ₄ , мол. %	Т-ра выделения кристаллов, °С	Содержание галлия в осадке, %	Мольное отношение CsGaH ₄ : ДГ
8,59	—50	9,58	1 : 3,91
8,59	—50	8,95	1 : 4,29
8,59	—50	9,12	1 : 4,17
7,68	22	13,56	1 : 1,85
7,68	22	13,33	1 : 2,14
7,68	22	13,09	1 : 2,44
8,52	105	33,37	1 : 0,02

Из твердой массы послереакционных веществ чистый гидридогаллат цезия CsGaH₄ выделен экстракцией диглимом (диметилловым эфиром диэтиленгликоля), который является единственным известным растворителем гидридогаллатов тяжелых щелочных металлов.

Исходный CsGaH₄ содержал 99 ± 0,5 % основного вещества. Диглим (ДГ) для разложения перекисей и воды кипятили с гранулированным едким кали и перегоняли над металлическим натрием, отбирая фракцию при 162°. Очищенный растворитель хранили в закрытой колбе над натриевой проволокой в атмосфере сухого аргона. При температуре выше 0° система CsGaH₄ — ДГ изучена методом изотермической растворимости, а в интервале —65,5—40° визуальными-политермическим и дифференциально-термическим методами. Определение концентраций раствора при изотермическом растворении показало достижение равновесия в течение 1,5 час.

Установлена также способность CsGaH₄ давать пересыщенные растворы с диглимом, изменение концентрации которых до состава насыщенного раствора протекает очень медленно.

Температуру исчезновения последнего кристалла в растворе при его нагревании от точки замерзания определяли на приборе, состоящем из сосуда Дьюара с магнитной мешалкой, перемещаемой в вертикальном направлении под действием переменного магнитного поля, возбуждаемого током в индукционной катушке. Точки линии солидуса определяли дифференциально-термическим методом. При этом сосуды Степанова с раствором устанавливали в гнездах охлаждаемого жидким азотом медного блока,

куда снизу вводили простую и дифференциальную термопары ⁽⁵⁾. Фазовые превращения, протекающие при нагревании отвердевшего раствора, регистрировали на пирометре Курнакова. Концентрацию растворов устанавливали по галлии измерением оптической плотности на спектрофотометре СФ-4А с индикатором ксиленоловым оранжевым. Состав находящихся в равновесии с жидкостью твердых фаз приведен в табл. 1.

Обсуждение результатов. Диаграмма растворимости CsGaH_4 в диглиме состоит из четырех ветвей (рис. 1). Первая ветвь отвечает, по-видимому, кристаллизации чистого диглима, а ветвь АВ — кристаллизации

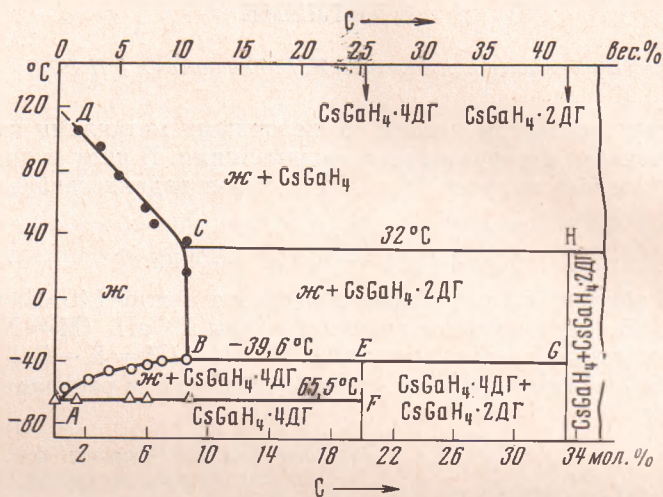


Рис. 1. Диаграмма растворимости CsGaH_4 — диглим

тетрасольвата $\text{CsGaH}_4 \cdot 4\text{ДГ}$, пикконгруэнтно плавящегося при $-39,6^\circ$ с превращением в дисольват $\text{CsGaH}_4 \cdot 2\text{ДГ}$. Соединение $\text{CsGaH}_4 \cdot 2\text{ДГ}$ кристаллизуется в области ВСНГ и выше 32° переходит в несольватированный гидридогаллат цезия с отщеплением двух молекул диглима. Растворимость CsGaH_4 уменьшается с повышением температуры и при 120° достигает значений, близких к нулю.

Полученная диаграмма CsGaH_4 — ДГ отражает химическое взаимодействие гидридогаллата цезия с диглимом и по характеру изменения растворимости аналогична системам Na_2SO_4 — H_2O ⁽⁶⁻⁸⁾, NaBH_4 — пиридин ⁽⁹⁾, в которых наблюдается переход модификаций Na_2SO_4 из ромбической в моноклинную и изменение сольватации NaBH_4 соответственно.

Авторы выражают благодарность В. И. Михеевой за ценные указания при обсуждении работы.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
1 II 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. E. Finholt, A. C. Bond, H. J. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc., 69, 1199 (1947).
- ² В. И. Михеева, С. М. Архипов, ЖНХ, 12, 1142 (1967).
- ³ L. J. Zakharin, V. V. Gavrilenko, Yu. N. Karaksin, Synth. in Inorg. and Metal-org. Chem., 1, 37 (1971).
- ⁴ Т. Н. Дымова, Ю. М. Дергачев, Авт. свид. № 364562, 1972.
- ⁵ Г. Б. Равич, В. А. Вольнова, Г. Г. Цуринов, Изв. сектора физ.-хим. анализа, 25, 41 (1954).
- ⁶ Н. С. Курнаков, С. З. Макаров, Изв. ИФХА АН СССР, 4, 329 (1930).
- ⁷ Е. И. Ахумов, Е. В. Пылкова, ЖНХ, 3, 2180 (1958).
- ⁸ Справочник по растворимости солевых систем, под ред. В. В. Вязова, А. П. Пельша, 1, 3, Л., 1961.
- ⁹ В. И. Михеева, Л. В. Титов, ДАН, 149, 609 (1963).