

*Химия*

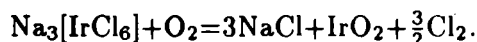
УДК 546.6

Р.Т. МКРТЧЯН, Ж.Х. ГРИГОРЯН, Д.Р. АНДРЕАСЯН

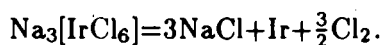
**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ  
 КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИРИДИЯ.  
 II. Диаграмма плавкости системы NaCl-IrCl<sub>3</sub>**

Проведены дифференциально-термографические (ДТА), рентгено-фазовое (РФА), термогравиметрическое исследования системы NaCl-IrCl<sub>3</sub> и изучена термическая устойчивость Na<sub>3</sub>[IrCl<sub>6</sub>] и Na<sub>2</sub>[IrCl<sub>6</sub>] в различных условиях. Установлено, что Na<sub>3</sub>[IrCl<sub>6</sub>] образует эвтектики с IrCl<sub>3</sub> на NaCl. Эвтектика с NaCl определена при 20 мол.% IrCl<sub>3</sub> и 627°С; при 30 мол.% IrCl и 70 мол.% NaCl образуется химическое соединение Na<sub>3</sub>[IrCl<sub>6</sub>], которое плавится конгруэнтно при 737°С.

В литературе имеются сведения о существовании в системе NaCl-IrCl<sub>3</sub> единственного соединения Na<sub>3</sub>[IrCl<sub>6</sub>]. Гексахлориридат(III) натрия неустойчив. По данным [1], он начинает разлагаться в инертной атмосфере при 550°С. В более поздних исследованиях [2] показано, что разложение на воздухе начинается при 400°С и идет по реакции



Разложение в атмосфере азота начинается при 480°С и происходит по реакции



Сведений о фазовых взаимодействиях в системе NaCl-IrCl<sub>3</sub> в литературе не имеется.

**Экспериментальная часть.** В работе использовали хлорид натрия "хч" для спектрального анализа, предварительно переплавленный для удаления влаги, гелий и трихлорид иридия(III), полученный по методике [3]. Индивидуальность трихлорида иридия(III) подтверждали рентгенофазовым анализом (РФА) и термографическим методом (кривая охлаждения ДТА). Взаимодействие хлорида натрия с трихлоридом иридия становится заметным выше 475°С.

Диаграмма плавкости системы NaCl-IrCl<sub>3</sub> представлена на рис.1. Гексахлориридат(III) натрия образует с хлоридом натрия эвтектику. Эвтектика определена построением при 20 мол.% IrCl<sub>3</sub> и 627°С, а при 30 мол.% IrCl<sub>3</sub> образуется химическое соединение Na<sub>3</sub>[IrCl<sub>6</sub>], которое плавится конгруэнтно при 737°С. Сильный обратимый эффект при

706 С на основании ранее приведенных исследований [3,4] не может быть отнесен к превращениям трихлорида иридия. Для установления его природы проведен термический анализ индивидуальных  $\text{Na}_3[\text{IrCl}_6]$ ,  $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$  и смесей  $\text{Na}_3[\text{IrCl}_6]$  с  $\text{IrCl}_3$  в проточных сосудах с контролируемой атмосферой.

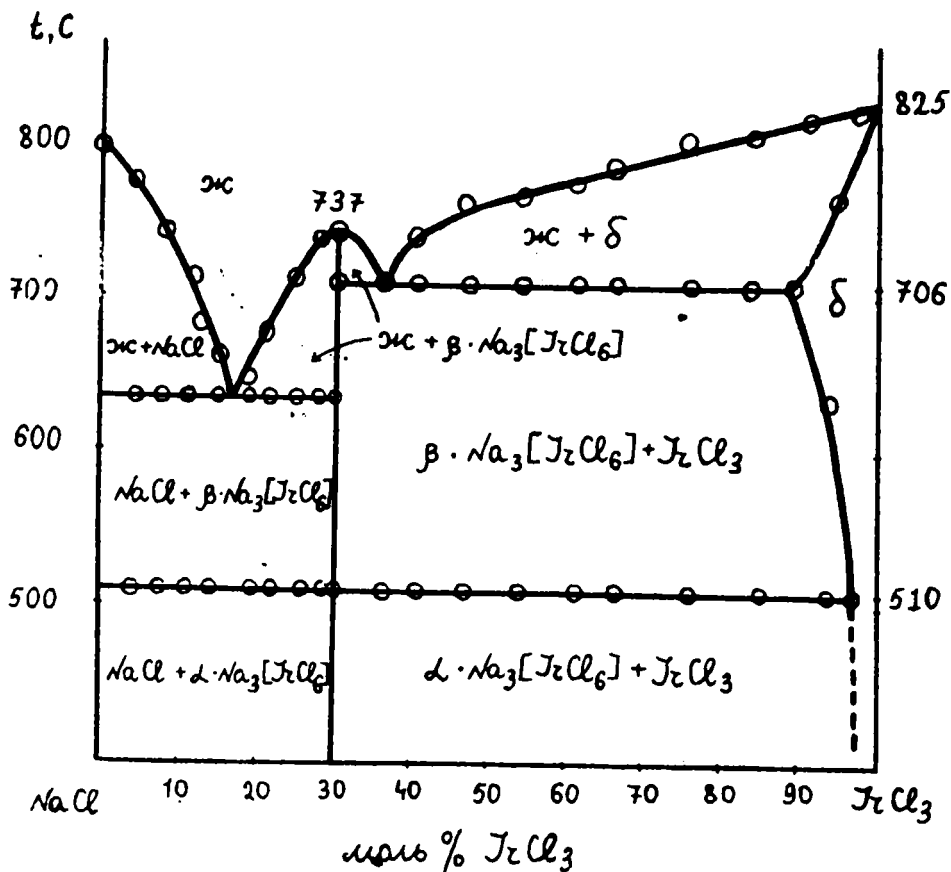
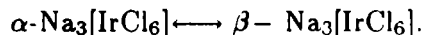


Рис. 1. Диаграмма плавкости системы NaCl-IrCl<sub>3</sub>.

Начало выделения хлора определяли по появлению окраски при пропускании выделяющихся газов через 20%-ный раствор KI.

Термогравиметрический анализ проведен на дериватографе системы Паулик, Эрдеи, модель ОД-103.

Взаимодействие тонкостертых смесей хлорида натрия и трихлорида иридия начинается при 575°С, сопровождается образованием гексахлоридата(III) натрия и слабым экзотермическим эффектом. Обратимый эффект при 510°С в твердой фазе, наблюдаемый для сплавов, содержащих гексахлоридат(III) натрия, нами отнесен к полиморфному превращению



Наличие полиморфизма характерно для гексахлоридатов(III) щелочных металлов [3].

Величины интенсивностей отраженного рентгеновского излучения и соответствующий им набор межплоскостных расстояний решетки  $\alpha\text{-Na}_3[\text{IrCl}_6]$ , не представленные в литературе, приведены в таблице.

Смеси гексахлориридата(III) натрия с избытком трихлорида иридия начинают плавиться при  $706^{\circ}\text{C}$ , смеси с избытком хлорида натрия—при  $627^{\circ}\text{C}$ . В системе  $\text{NaCl}-\text{IrCl}_3$  поддерживали содержание иридия в форме  $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$ , так как при нагревании смесей трихлорида иридия с гексахлориридатом(III) калия хлор, выделяющийся при диссоциации  $\text{IrCl}_3$ , может окислять гексахлориридат(III) до гексахлориридата(IV) калия. Однако в исследуемой системе, во всем интервале концентрации  $\text{IrCl}_3$ , содержание иридия в форме  $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$  не превышало 3%, что связано, видимо, с меньшей термической устойчивостью  $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$ .

Межплоскостные расстояния  $d$  и интенсивность  $I$  отраженного излучения  $\alpha\text{-Na}_3[\text{IrCl}_6]$

nn пп	$\alpha\text{-Na}_3[\text{IrCl}_6]$		nn пп	$\alpha\text{-Na}_3[\text{IrCl}_6]$	
	$d \cdot 10^{10}$ м	Интн. %		$d \cdot 10^{10}$ м	Интн. %
1	2	3	4	5	6
1	7,3	20,0	18	2,23	5,0
2	6,7	12,0	19	2,19	5,0
3	6,1	100,0	20	2,16	9,0
4	5,3	82,0	21	2,09	5,0
5	5,0	27,0	22	2,05	40,0
6	4,56	7,0	23	2,02	35,0
7	3,77	40,0	24	1,96	27,0
8	3,66	22,0	25	1,95	18,0
9	3,20	95,0	26	1,90	11,0
10	3,07	19,0	27	1,89	20,0
11	3,02	14,0	28	1,86	8,0
12	2,95	5,0	29	1,83	7,0
13	2,90	4,0	30	1,76	9,0
14	2,75	4,0	31	1,71	27,0
15	2,36	15,0	32	1,68	10,0
16	2,28	6,0	33	1,59	40,0
17	2,25	4,0	34	1,30	55,0

Исследовано поведение  $\text{Na}_3[\text{IrCl}_6]$ ,  $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$  и смесей  $\text{Na}_3[\text{IrCl}_6]$  с  $\text{IrCl}_3$  на воздухе и в атмосфере аргона. Термограммы представлены на рис.2.

При нагревании гексахлориридата(III) натрия на воздухе при  $180^{\circ}\text{C}$  наблюдается небольшой эндоеффект, сопровождающийся убылью массы и соответствующий удалению воды, поглощенной образцом при подготовке к работе.

Полиморфное превращение происходит при  $520^{\circ}\text{C}$ , начало выделения хлора соответствует  $625\text{--}627^{\circ}\text{C}$  и совпадает с началом новой потери массы и слабым эффектом плавления эвтектики, после начала которого наступает интенсивное окисление, сопровождающееся дальнейшей потерей массы и образованием фаз  $\text{IrO}_2$  и  $\text{NaCl}$ . Разложение в атмосфере аргона в целом происходит аналогичным образом, однако идет менее интенсивно и приводит к образованию металлического иридия, а в продуктах нагревания до  $850^{\circ}\text{C}$  всегда присутствует неразложившийся гексахлориридат(III) натрия. При нагревании гексахлориридата(III) натрия кристаллизационная вода удаляется в две стадии—при  $110^{\circ}$  и  $150^{\circ}\text{C}$ . Процесс выделения хлора на воздухе и в атмосфере аргона начинается с  $400^{\circ}\text{C}$ , что хорошо согласуется с данными [1]. Разложение при  $400^{\circ}\text{C}$  сопровождается исчезновением  $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$  и появлением твердой фазы  $\alpha\text{-Na}_3[\text{IrCl}_6]$ . Других фаз в полученном продукте методом

РФА не обнаружено. При дальнейшем нагревании характер процесса не отличается от разложения гексахлориридата(III) натрия.

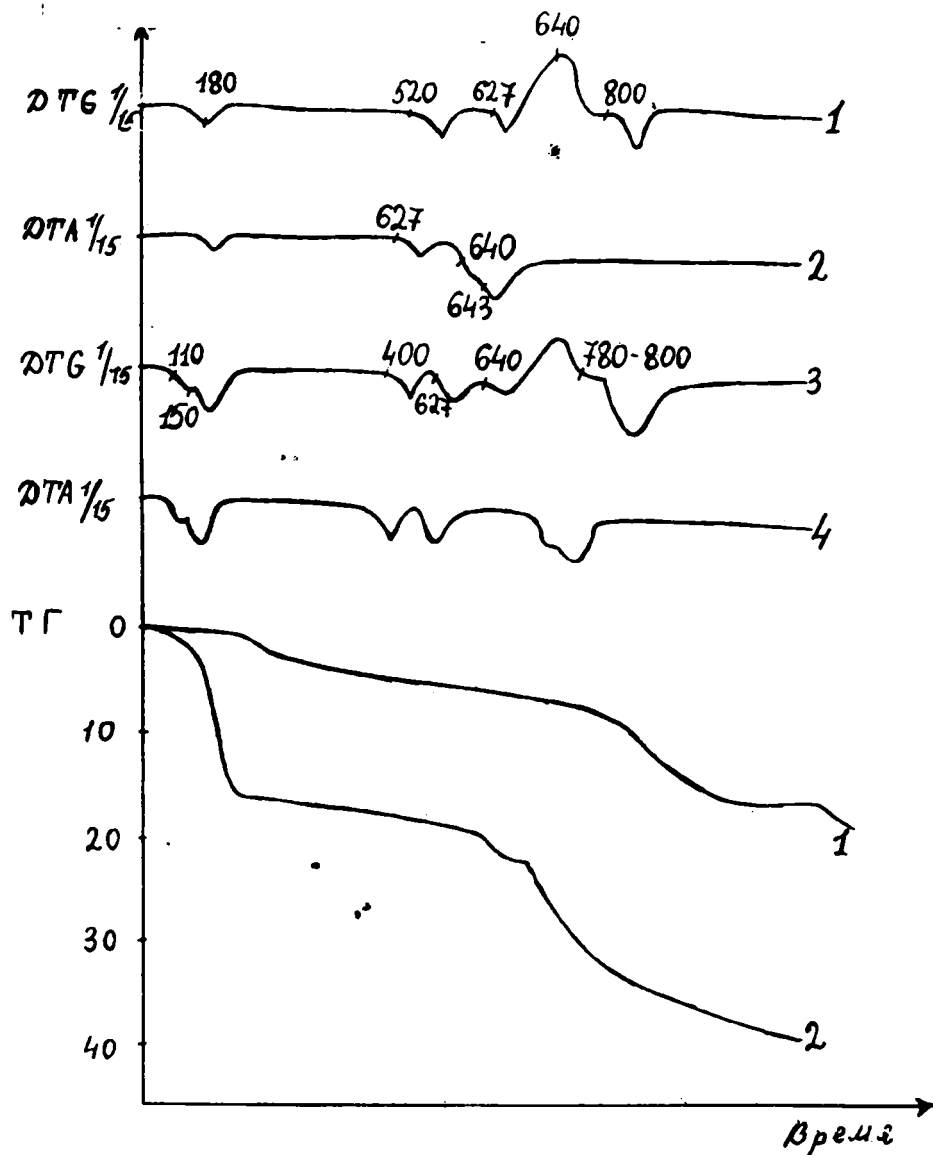
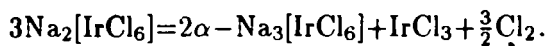
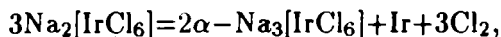


Рис. 2. Термогравиметрии  $\text{Na}_3[\text{IrCl}_6]$  (1;2) в на воздухе (1;3), и в атмосфере аргона (2;4).

Разложение гексахлориридата(III) натрия может происходить по следующим реакциям:



Выше 580 С трихлорид на воздухе окисляется до  $\text{IrO}_2$  со слабым экзотермическим эффектом.

На основании полученных результатов обратимый тепловой эффект при 706°С, сопровождающийся образованием жидкой фазы, следует отнести к плавлению и кристаллизации эвтектики  $\text{Na}_3[\text{IrCl}_6]$  и  $\text{IrCl}_3$ .

Кафедра неорганической химии

Поступила 18.03.1991

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Puch F. Thermic stability of chloroiridates.—Ann.Chim., 1938, v.9, p.233.
2. Pannetier C., Macarovicci D., Gaultien U. A thermodynamic investigation hexachloroiridates (III).—Y.Term.Anal., 1972, v.4, n2, p.177.
3. Синицын Н.М., Борисов В.В., Коолов А.С. Термическая устойчивость хлоридатов.—Ж.неорг.химии, 1982, т.27, n9, с.2322.
4. Крылов В.В., Чистов А.Л., Шуленкина Э.М. Система  $\text{KCl} - \text{IrCl}_3$ , -- Ж.неорг.химии, 1986, т.31, n10, с.2709.

Ռ.Տ.ՄԿՐՏՉՅԱՆ, Ժ.Խ.ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ջ.Ռ.ԱՆԴՐԵԱՍՅԱՆ

ԻՐԻԴԻՈՒՄԻ ՔԼՈՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՆՈՐ ԿՈՈՐԴԻՆԱՑԻՈՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ: II.  $\text{NaCl}-\text{IrCl}_3$  ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ՀԱԼՈՒՅԹԱՅԻՆ ԴԻԱԳՐԱՄԸ

### Ա մ փ ո փ ու մ

Դիֆերենցիալ-թերմոգրաֆիկ (DTA), ռենտգենոֆազային (DFA) և թերմոգրավիմետրիկ մեթոդներով կատարվել է  $\text{NaCl}-\text{IrCl}_3$  համակարգի ուսումնասիրությունը: Համակարգում առաջանում է էվտեկտիկա  $\text{IrCl}_3$ -ի և  $\text{NaCl}$ -ի միջև 20 մոլ  $\text{IrCl}_3$  և 80 մոլ  $\text{NaCl}$ -ի դեպքում: 30 մոլ  $\text{IrCl}_3$ -ի և 70 մոլ  $\text{NaCl}$ -ի դեպքում առաջանում է քիմիական միացություն  $\text{Na}_3[\text{IrCl}_6]$ , որը կոնգրուենտ է հալվում 373°С-ում:

R.T. MKRTCHIAN, Zh Kh. GRIGORIAN, J.R. ANDREASIAN

## SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF NEW CHLORCONTAINING COORDINATIVE COMPOUNDS OF IRIDIUM II. The melting diagram of $\text{NaCl}-\text{IrCl}_3$ system

### S u m m a r y

Differential-thermographic (DTA), roentgenophase (RPA) and thermogravimetric investigations of  $\text{NaCl}-\text{IrCl}_3$  system have been carried out and thermic stability of  $\text{Na}_3[\text{IrCl}_6]$  and  $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$  in different conditions have been studied.

It has been established that in the system eutectics arises between  $\text{IrCl}_3$  and  $\text{NaCl}$  in case of 20 M  $\text{IrCl}_3$  and 80 M  $\text{NaCl}$ . When  $\text{IrCl}_3$  is 30 M and  $\text{NaCl}$  is 70 M a chemical compound is recived  $\text{Na}_3[\text{IrCl}_6]$  which melts congruently at 373°С. The melting diagram has been plotted.