

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРООБРАЗНЫХ  
КОМПЛЕКСНЫХ ХЛОРИДОВ

1. Исследованиями последних лет установлено, что переход веществ из конденсированного состояния в пар часто сопровождается их упрочением. В результате этого набор молекулярных форм паро-газовых сред при достаточно высоких температурах (до 1500—2000°) оказывается весьма большим, представленным не только простыми, но также полимерными и комплексными формами соединений.

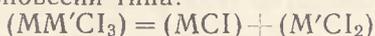
В настоящее время известны многочисленные факты существования в парообразном состоянии многих солей кислотных кислот, гидратов большого числа элементов Периодической системы, а также двойных (или комплексных) галогенидов. Последние изучены наиболее полно, для них получены термодинамические характеристики, рассмотрены вопросы корреляции комплексообразования и полимеризаций простых форм, взаимосвязи термической устойчивости комплексных и давления пара простых форм и т. д.

2. В настоящей работе рассматривается вопрос образования парообразных комплексных хлоридов щелочных металлов и элементов II группы Периодической системы.

Исследование проводилось методами точек кипения, газового насыщения, мембранным, анализ молекулярных форм пара осуществлялся с помощью масс-спектрометрического метода. Во всех случаях кроме последнего производился химический анализ продуктов конденсации пара.

Были изучены следующие системы:  $\text{NaCl}-\text{MCl}_2$  ( $\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Zn}, \text{Cd}$ ),  $\text{KCl}-\text{MCl}_2$  ( $\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}$ ). Масс-спектрометрическое исследование показало наличие в парах комплексных форм  $\text{MM}'\text{Cl}_3$ .

Изучение равновесий типа:



позволило вычислить по экспериментальным данным приведенные ниже значения  $\Delta H^\circ_{\tau}$  и  $\Delta S^\circ_{\tau}$ :

	$\Delta H^\circ \pm 1,5$ ккал моль	$\Delta S^\circ \pm 1,5$ э е	Интервал темпера- тур °С
$(\text{KCaCl}_3) = (\text{KCl}) + (\text{CaCl}_2)$	65,5	31,1	1100—1300
$(\text{NaCaCl}_3) = (\text{NaCl}) + (\text{CaCl}_2)$	66,5	30,6	1100—1300
$(\text{KSrCl}_3) = (\text{KCl}) + (\text{SrCl}_2)$	58,0	31,9	1150—1350
$(\text{NaSrCl}_3) = (\text{NaCl}) + (\text{SrCl}_2)$	58,5	31,4	1150—1350
$(\text{NnZnCl}_3) = (\text{NaCl}) + (\text{ZnCl}_2)$	51,0	28,4	600—800
$(\text{NnCdCl}_3) = (\text{NaCl}) + (\text{CdCl}_2)$	49,5	29,3	600—900