

$\lg K_2$ [мм рт. ст.] = $9,837 \pm 0,051 - 6313 \pm 30 / T$ (480–988° С), (2) $\Delta H^\circ_{1000} = 28,9 \pm 0,1$ ккал/моль, $\Delta S^\circ_{1000} = 31,8 \pm 0,2$ э.е. С учетом приближенного значения ΔC_p реакции (1), равного -4 ккал/моль·град, получаем: $\Delta H^\circ_{298} = 31,7 \pm 0,5$ ккал/моль, $\Delta S^\circ_{298} = 36,6 \pm 0,7$ э.е. Таким образом, в случае хлоридов элементов III А подгруппы наблюдается немонотонное изменение энергий димеризации.

Статья полностью депонирована в ВИНТИ.

Поступила
18.XII.1968

УДК 536.422:546.23

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СУБЛИМАЦИИ ДВУОКИСИ СЕЛЕНА

В. И. Сонин, Г. И. Новиков, О. Г. Поляченко

Статическим методом с кварцевым мембранным нуль-манометром измерено в области 200–320° С давление насыщенного пара над твердой SeO₂ (таблица). Измерения проводили как для чистой SeO₂, так и в присутствии избытка кислорода и селена. Результаты этих опытов совпали, что подтверждает неустойчивость газообразных SeO₃ и SeO при 200–320° С. Измерения молекулярного веса в ненасыщенном паре при 300–1000° С дали значения, практически не отличающиеся от теоретического для SeO₂.

Условия опытов	$\lg P$ (мм рт. ст.) = = $A - B/T$		ΔH°_T , ккал/моль	ΔS° э.е.
	A	B		
SeO ₂ (чистая)	12,522	5807	26,6	44,1
SeO ₂ + O ₂	12,431	5687	26,0	43,7
SeO ₂ + O ₂	12,382	5688	26,0	43,5
SeO ₂ + Se	12,313	5636	25,8	43,2

Усредненное уравнение для давления насыщенного пара над твердой SeO₂ имеет вид

$$\lg P \text{ [мм рт. ст.]} = 12,412 \pm 0,079 - 5705 \pm 64 / T,$$

отсюда $\Delta H^\circ_{530} = 26,1 \pm 0,3$ ккал/моль и $\Delta S^\circ_{530} = 43,6 \pm 0,4$ э.е. С учетом $\Delta C_p = -5$ ккал/моль·град получаем уравнение, справедливое в более широком температурном интервале.

$$\lg P \text{ [мм рт. ст.]} = 20,324 \pm 0,079 - 6284 \pm 64 / T - 2,5 \lg T,$$

отсюда температура, при которой давление достигает 1 атм, равна 326° С, $\Delta H^\circ_{298} = 27,3 \pm 0,3$ ккал/моль, $\Delta S^\circ_{298} = 46,5 \pm 0,4$ э.е. Используя табличные значения $\Delta H^\circ_{298}(\text{SeO}_2)$ и $S^\circ_{298}(\text{SeO}_2)$, получаем $\Delta H^\circ_{298}(\text{SeO}_2) = -26,6 \pm 0,8$ ккал/моль и $S^\circ_{298}(\text{SeO}_2) = 46,8 \pm 0,5$ э.е.

Статья полностью депонирована в ВИНТИ.

Поступила
18.XII.1968

УДК 542.65

ГОРИЗОНТАЛЬНАЯ НАПРАВЛЕННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СИСТЕМЫ KNO₃ — Ca(NO₃)₂

А. Н. Биргинцев, И. И. Горбачева

Направленную кристаллизацию осуществляли без затравки на установке и по методике, описанной в работе [1], с перемешиванием и без перемешивания расплава; опыты проводили в области кристаллизации нитрата калия. Получаемые кривые распределения обрабатывали интегральным методом [2].