

УДК 546.131:546.47 + 546.681

О. Н. КОМШИЛОВА, О. Г. ПОЛЯЧЕНОВ, Г. И. НОВИКОВ

ПАРОФАЗНАЯ СИСТЕМА  $ZnCl_2 - GaCl_3$ 

Исследовано равновесие реакции димеризации трихлорида галлия в паре. Рассчитаны стандартные термодинамические характеристики газообразных  $GaCl_3$  и  $Ga_2Cl_6$ .

Измерено давление пара в системе  $ZnCl_2 - GaCl_3$ . Установлено, что химическое взаимодействие компонентов в газовой фазе отсутствует.

Исследования последних лет [1] обнаружили широкую распространенность парофазного комплексобразования в системах хлоридов, включающих в качестве одного из компонентов хлориды щелочных металлов. Изучение комплексобразования парообразных хлоридов в других системах, например  $M'Cl_2 - M''Cl_3$ , представляет интерес как с точки зрения природы химической связи в такого рода молекулах, так и для выяснения возможности разделения таких хлоридов путем разгонки.

Система  $ZnCl_2 - GaCl_3$  исследовалась статическим методом с кварцевым мембранным нуль-манометром [2]. Для расшифровки полученных результатов были также проведены измерения давления насыщенного и ненасыщенного пара чистых  $GaCl_3$  и  $ZnCl_2$ . Безводные хлориды получали непосредственно в мембранной камере нуль-манометра из определенных навесок ( $\pm 2 \cdot 10^{-5}$ ) металлов высокой чистоты и газообразного хлора, полученного путем разложения  $CuCl_2$  в вакууме. Измерения давления пара производили в присутствии избыточного давления хлора для подавления возможной диссоциации газообразных хлоридов. Точность определения температуры составляла  $\pm 0,2^\circ$ , давления  $\pm 0,2$  мм рт. ст.

Найденные для  $GaCl_3$  значения давления насыщенного пара хорошо согласуются с полученными Фишером [3] и могут быть представлены в виде уравнения:

$$GaCl_{3ж} \dots \lg p_{мм рт. ст.} = 8,217 \pm 0,041 - \frac{2542 \pm 4}{T} (80-130^\circ C) \quad (1)$$

Результаты измерения давления ненасыщенного пара  $GaCl_3$  позволяют рассчитать термодинамические характеристики реакции:



$$\lg K_p \text{ мм рт. ст.} = 9,605 \pm 0,051 - \frac{4370 \pm 34}{T} (185-538^\circ C) \quad (3)$$

$$\Delta H^0 = 20,0 \pm 0,2 \text{ ккал/моль}; \Delta S^0_{635} = 30,8 \pm 0,2 \text{ э. е.}$$

Хорошее согласие полученных результатов с данными [3] свидетельствует о том, что реакция (2) не осложнена побочными процессами диссоциации трихлорида галлия с образованием  $GaCl$  или  $Ga_2Cl_4$ .

На основании уравнения для давления насыщенного пара (1) и уравнения (3) рассчитаны характеристики испарения и сублимации мономер-

Таблица 1

## Характеристики испарения и сублимации трихлорида галлия

Молекулы	Процесс	$\lg p_{\text{мм рт. ст.}} = A - B/T - c \cdot \lg T$			Температура кипения $202,4^\circ \text{C}$			Температура плавления, $78^\circ \text{C}$			$\Delta S_{298}^0$ , э. е.
		A	B	C	$p$ , мм рт. ст.	$\Delta H_{\text{T}}^0$ , ккал/г. ·моль	$\Delta S_{\text{T}}^0$ , э. е.	$r$ , мм рт. ст.	$\Delta H_{\text{T}}^0$ , ккал/г. ·моль	$\Delta S_{\text{T}}^0$ , э. е.	
GaCl <sub>3</sub>	Испарение	$23,947 \pm 0,028$	$4254 \pm 20$	5	41	14,7	25,1	—	—	—	—
	Сублимация	$22,58 \pm 0,34$	$4670 \pm 75$	4	—	—	—	0,13	16,0	28,1	—
Ga <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	Испарение	$26,246 \pm 0,020$	$3483 \pm 2$	6	719	10,2	21,4	—	11,7	25,0	—
	Сублимация	$26,50 \pm 0,33$	$4470 \pm 110$	5	—	—	—	11,2	16,9	3,98	—

ных и димерных молекул трихлорида галлия (табл. 1) (при расчетах использована теплота плавления Ga<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>, равная 5,2 ккал/моль [4, 5]).

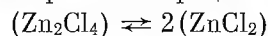
С учетом  $S_{298}^0[\text{GaCl}_3] = 40,5 \text{ эн. ед.}$  [4] и  $\Delta H_{298}^0[\text{GaCl}_3] = -125 \pm \pm 2 \text{ ккал/г.моль}$  [4] и данных табл. 1 получаем следующие стандартные термодинамические характеристики трихлорида галлия:  $\Delta H_{298}^0(\text{GaCl}_3) = -106 \pm 2,3 \text{ ккал/г.моль}$   $S_{298}^0(\text{GaCl}_3) = 77,3 \pm 1,5 \text{ э. е.}$   $\Delta H_{298}^0(\text{Ga}_2\text{Cl}_6) = -233 \pm 2,5 \text{ ккал/г.моль}$   $S_{298}^0(\text{Ga}_2\text{Cl}_6) = 122,5 \pm 1,5 \text{ э. е.}$

Приведенная выше погрешность определения энтропии газообразного трихлорида галлия не включает возможную неточность исходного значения энтропии для твердого GaCl<sub>3</sub>.

Аналогичные исследования, проведенные с ZnCl<sub>2</sub>, дают общее давление насыщенного пара над расплавленным хлористым цинком:

$$\lg p_{\text{мм рт. ст.}} = 8,866 - \frac{6032}{T} (500-700^\circ \text{C}) \quad (4)$$

и характеристики процесса:



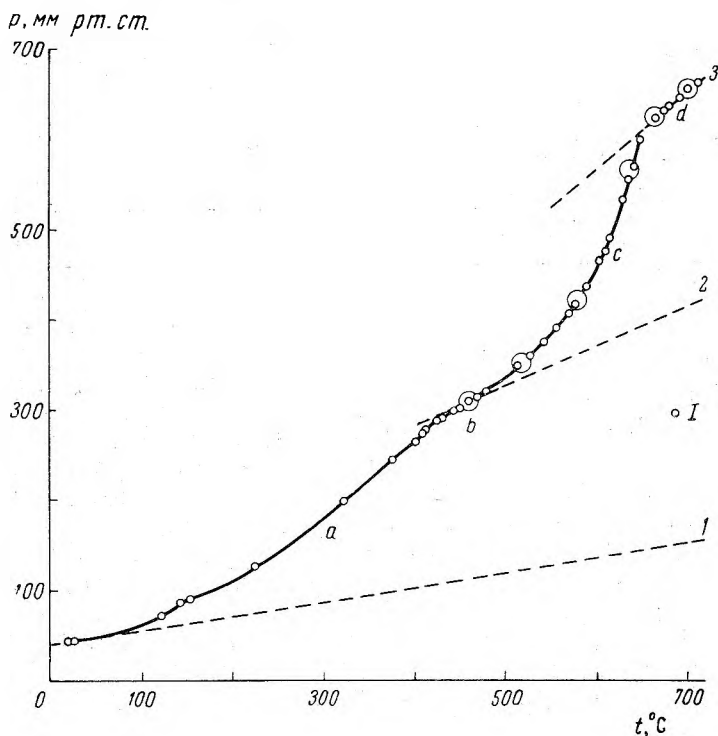
$$\lg K_{p \text{ мм рт. ст.}} = 9,44 - \frac{5600}{T} \quad (5)$$

Измерения давления пара в системе ZnCl<sub>2</sub> — GaCl<sub>3</sub> были проведены для двух смесей близкого состава (около 50 мол. % ZnCl<sub>2</sub>). Результаты одного из опытов приведены на рисунке.

Кривая зависимости  $p$  от  $T$  состоит из четырех участков. На участке  $a$  происходит испарение трихлорида галлия из расплава (система ZnCl<sub>2</sub> — GaCl<sub>3</sub> характеризуется ограниченной растворимостью ZnCl<sub>2</sub> в расплавленном GaCl<sub>3</sub> и отсутствием соединений в твердой фазе [6]); участок  $b$  соответствует практически полному испарению всего GaCl<sub>3</sub>, причем диссоциация Ga<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> почти закончена; участок  $c$  соответствует газовому расширению избыточного хлора и GaCl<sub>3</sub> (с небольшой поправкой на димериза-

цию последнего) и испарению чистого  $ZnCl_2$ ; участок *a* совпадает (после введения небольшой поправки на димеризацию  $ZnCl_2$ ) с линией газового расширения  $Cl_2 + GaCl_3 + ZnCl_2$ .

На этом же рисунке отмечены точки, рассчитанные с использованием уравнений (3—5) для ряда температур в области ненасыщенного (по  $GaCl_3$ ) пара на основании навесок  $Zn$  и  $Ga$ , начального давления хлора и объема мембранной камеры нуль-манометра.

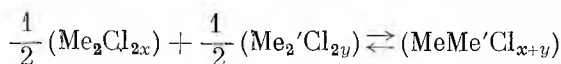


Давление пара в системе  $ZnCl_2 - GaCl_3$

1 — избыточное давление  $Cl_2$ ; 2 — линия газового расширения  $Cl_2 + GaCl_3$ ; 3 — линия газового расширения  $Cl_2 + GaCl_3 + ZnCl_2$ ; I — расчетные данные

Совпадение рассчитанных и найденных экспериментально значений давления пара (с точностью  $\pm 3$  мм рт. ст.) свидетельствует о практически полном отсутствии в газовой фазе каких-либо сложных молекул типа  $ZnCl_2 \cdot GaCl_3$ .

В работе [1] высказывалось предположение, что из-за небольшого различия в кислотно-основных свойствах и изомолярности равновесие:



должно характеризоваться значениями  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$ , близкими к нулю. Это означает, что константа такого равновесия в достаточно широком интервале температур будет близка к единице, т. е.:

$$K_p = \frac{P_{MeMe'Cl_{x+y}}}{p_{Me_2Cl_{2x}}^{1/2} \cdot p_{Me_2'Cl_{2y}}^{1/2}} \approx 1$$

С учетом этого для интересующей нас системы, используя ранее приведенные данные по парциальным давлениям мономерных и димерных форм  $\text{GaCl}_3$  и  $\text{ZnCl}_2$ , можно вычислить парциальное давление смешанной формы  $\text{ZnGaCl}_5$  из соотношения:

$$p_{\text{ZnGaCl}_5} \approx \sqrt{p_{\text{Ga}_2\text{Cl}_6} \cdot p_{\text{Zn}_2\text{Cl}_4}}$$

Результаты такого расчета приведены в табл. 2, из которой видно, что ожидаемое давление смешанной формы очень мало и лежит в пределах возможных экспериментальных ошибок. Это означает, что приведенный

Таблица 2

Парциальные давления в системе с учетом образования смешанного соединения

Т, °К	Давление пара, мм рт. ст.				
	$\text{GaCl}_3$	$\text{Ga}_2\text{Cl}_6$	$\text{ZnCl}_2$	$\text{Zn}_2\text{Cl}_4$	$\text{ZnGaCl}_5$
733	182,2	7,6	4,0	0,3	1,5
853	226,2	1,7	57,2	5,1	2,9
983 (ненасыщен. пар)	264,6	0,5	226,2	9,2	2,1

выше способ расчета не противоречит эксперименту и может быть использован для оценок в большом числе еще не изученных систем.

Следует также отметить, что проведенные ранее качественные опыты по разгонке смесей в сходной системе  $\text{FeCl}_3 - \text{NiCl}_2$  и подобный приведенному расчет также не обнаружили признаков образования летучих комплексных соединений. Эти результаты находятся в согласии с предположением о том, что такие молекулы характерны лишь в случае систем, одним из компонентов которых является галогенид щелочного металла.

#### Литература

1. Г. И. Новиков, Ф. Г. Гаврюченков. Успехи химии, **36**, 399 (1967).
2. Г. И. Новиков, А. В. Суворов. Заводск. лаборатория, **25**, 750 (1959).
3. W. Fisher, O. Jübergmann. Z. anorgan. allgem. Chem., **227**, 227 (1936).
4. О. Кубашевский, Э. Эванс. Термохимия в металлургии, М., И. Л., 1954.
5. A. W. Laubengaue, F. B. Schirmer. J. Amer. Chem. Soc., **62**, 1578 (1940).
6. П. И. Федоров, В. В. Цимбалист, Лю Го-юань. Ж. неорган. химии, **9**, 1681 (1964).

Белорусский технологический институт  
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
41 июня 1968 г.