

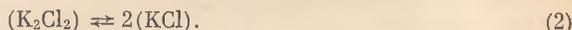
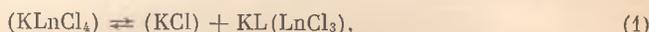
**ДАВЛЕНИЕ И СОСТАВ НАСЫЩЕННОГО ПАРА
В СИСТЕМЕ $\text{LnCl}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{KCl}$**

В. В. Бадковский, Г. И. Новиков, Ю. Б. Патрикеев

Известно, что оксихлориды редкоземельных элементов, являющиеся одним из источников загрязнения хлоридов р.з.э. кислородом, не разлагаются при температурах до 1300°C , в связи с чем достигается достаточно полная очистка индивидуальных хлоридов р.з.э. при их дистилляции в вакууме. Однако можно предположить, что при дистилляции смесей хлоридов р.з.э. с хлоридами щелочных металлов возможен переход кислорода в дистиллат за счет комплексообразования в паровой фазе.

Для выяснения летучести и устойчивости комплексных форм методом «точек кипения» в интервале $1100-1250^\circ\text{C}$ измерили общее давление над расплавом в квазидвойных системах $(\text{LnCl}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3) - \text{KCl}$ ($\text{Ln} = \text{Y, La}$) с начальным содержанием 10 мол. % окиси р.з.э. Для всех исследованных смесей данные по давлению насыщенного пара выражены в виде уравнения $\lg p = A/T - B$. Параллельно проводили химический анализ возгонов, в результате которого кислородные соединения не были обнаружены. Брутто-состав пара представлен в виде отношения $N = \bar{n}_{\text{LnCl}_3} / \bar{n}_{\text{KCl}}$ (\bar{n}_{LnCl_3} и \bar{n}_{KCl} — содержание в возгоне LnCl_3 и KCl в молях, найденное в результате химического анализа).

С использованием экспериментальных данных и по имеющимся в литературе масс-спектрометрическим данным по составу пара над расплавами смесей хлоридов щелочных и р.з.м. сделан вывод, что равновесие в паровой фазе может быть достаточно полно охарактеризовано схемами



Вычисленные значения парциальных давлений всех компонентов позволили рассчитать константы равновесия процесса (1) и термодинамические характеристики процесса диссоциации соединений KYCl_4 и KLaCl_4 :

	ΔH_T^0 , ккал/моль	ΔS_T^0 , э.е.
KYCl_4	64,3	35,2
KLaCl_4	62,0	32,0

Государственный научно-исследовательский
и проектный институт
редкометаллической промышленности
Москва

Поступила
2.XI.1971

Статья полностью депонирована в ВИНТИ за № 6339-73 Деп. от 14 мая 1973 г.

УДК 541.2

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ БИНАРНЫХ
СИСТЕМ 3(5)-МЕТИЛ-, 1,3 И 1,5-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛОВ С ВОДОЙ**

*В. А. Гранжан, И. В. Быстрова, В. И. Серая,
Р. Я. Мушый*

Приведены результаты измерений плотности и вязкости бинарных систем 3(5)-метил-, 1,3- и 1,5-диметилпиразолов с водой в интервале температур $20-80^\circ\text{C}$. Изотермы состав — свойство для этих систем не имеют ясно выраженных экстремумов, хотя виды изотерм обоих изученных свойств свидетельствуют о наличии взаимодействия в системах. Для выяснения характера и степени взаимодействия в данном случае необходимо воспользоваться изотермами отклонение свойства от аддитивности — состав. Подобные изотермы для двух систем приведены на рисунке.

Как видно из рисунка, изотермы плотности d , вязкости η и мольного объема v системы 3(5)-метилпиразол — вода имеют экстремумы, которые соответствуют ~30 мол. % 3(5)-метилпиразола, что указывает на образование в системе соединения, в котором на одну молекулу 3(5)-метилпиразола приходится одна молекула воды. $\Delta\eta$ и Δv систем диметилпиразолов с водой имеют экстремумы, которые соответствуют ~30 мол. % диметилпиразола, т. е. в этих системах образуются соединения, в которых на одну молекулу диметилпиразола приходится две молекулы воды.

Образование соединения состава 1:1 в системе 3(5)-метилпиразол — вода можно объяснить, вероятно, образованием двух водородных связей одной молекулой воды с обоними протоакцепторными центрами молекулы 3(5)-метилпиразола, что возмож-