

УДК 536.546.131 : 546.621.681.682.723

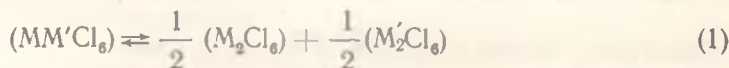
І. Т. БУРАЯ, А. Г. ПАЛЯЧОНАК, Г. І. НОВІКАЎ

ТЭНЗІМЕТРЫЧНАЕ ВывучЭННЕ СІСТЭМ НА АСНОВЕ ТРЫХЛАРЫДАЎ АЛЮМІНІЮ, ГАЛІЮ І ІНДЫЮ

У цяперашні час вядома вялікая колькасць складаных газападобных малекул, адным з кампанентаў якіх з'яўляюцца галагеніды шчолачных металаў [1, 2]. Іх утварэнне з простых дымерных форм звычайна суправаджаецца значным эксаэфектам, а ў структуры падобных малекул [3, 4] можна больш ці менш дакладна вылучыць групоўку атамаў аніённага тыпу, што дае падставу меркаваць аб іх комплексным характары [5, 6]. З другога боку, вядомы шматлікія дымерныя малекулы галагенідаў, дзе абодва атамы металу структурна раўнапраўныя [7—9]. Цікава прасачыць змяненне энергетычных характарыстык, устойлівасці і структуры ў выпадку змешаных дымерных малекул прамежкавага тыпу, якія могуць утварацца блізкімі па ўласцівасцях ды- і трыхларыдамі.

У радзе выпадкаў утварэнне змешаных дымерных малекул вызначае эксперыментальна (FeAlCl_6 [10], BeAlCl_5 [11, 12], рада іншых [13—15]), аднак колькасныя звесткі аб іх устойлівасці адсутнічаюць.

Для тэрмадынамічнага даследавання сістэм $\text{MCl}_3\text{—M}'\text{Cl}_3$ ($\text{M}, \text{M}'\text{—Ga, In, Al}$) намі выкарыстаны спрыяльныя магчымасці, дадзеныя стабільнымі метадам з кварцавым мембранным нуля-манометрам. Хоць рэакцыя



ізамалярная, аднак пры назіраемых адрозненнях у тэрмадынамічных характарыстыках дысацыяцыі простых дымераў [7] утварэнне змешаных дымерных малекул у пэўным інтэрвале тэмператур можа быць зафіксавана па змяненню агульнага ціску.

На падставе тэрмадынамічных характарыстык працэсу [1], атрыманых намі пры тэнзіметрычным даследаванні сістэмы $\text{GaCl}_3\text{—InCl}_3$, мы разлічылі састаў пары ў радзе сістэм $\text{MCl}_3\text{—M}'\text{Cl}_3$. У якасці найбольш зручнай для далейшага даследавання была выбрана сістэма $\text{AlCl}_3\text{—InCl}_3$.

Умовы доследаў па вымярэнню ціску ненасычанай пары ў гэтай сістэме прыведзены ў табл. 1 ($A_{\text{Cl}_2+\text{SiCl}_4}$ — сумарны каэфіцыент тэрмічнага расшырэння лішку хлору і тэтрахларыду крэмнію, $A_{\text{In}}, A_{\text{Al}}$ — каэфіцыенты ўраўненняў матэрыяльнага балансу (5) і (6)).

Зыходныя трыхларыды сінтэзаваліся непасрэдна ў мембраннай камеры нуля-манометра з металаў паўправадніковай ступені чысціні і хлору высокай ступені чысціні ў прысутнасці лішку тэтрахларыду крэмнію. Як вядома, увядзенне ў кварцавы мембранны нуля-манометр пэўнай колькасці SiCl_4 прадухіляе рэакцыю трыхларыду алюмінію з кварцам. Колькасць утвараючыхся ў мембраннай камеры трыхларыдаў раз-

Табліца 1

Умовы правядзення доследаў

Аб'ём мем- браннай камеры, мл ($\pm 0,02$)	Наважка металу*, мг ($m \pm 0,02$)		$AlCl_3 + SiCl_4$	A_{Al}	A_{In}
	m_{Al}	m_{In}			
			мм рт. сл./град		
13,01	1,26	4,59	$0,99890 \pm 0,00425$	$0,22387 \pm 0,00392$	$0,19163 \pm 0,00103$
12,98	1,41	5,61	$0,14176 \pm 0,00089$	$0,25110 \pm 0,00394$	$0,23476 \pm 0,00120$
12,93	2,27	9,59	$0,28038 \pm 0,00065$	$0,40582 \pm 0,00418$	$0,40285 \pm 0,00145$

* 3 улікам колькасці вокіслаў.

Табліца 2

Результаты даследавання сістэмы $AlCl_3 - InCl_3$ у вобласці
ненасычанай пары

T, °K	P		T, °K	P		T, °K	P	
	мм рт. сл.			мм рт. сл.			мм рт. сл.	
	Дослед № 1		814,8	392,1	1,9835	836,7	694,2	2,0500
754,6	947,4	1,2536	826,1	403,1	2,0534	862,0	742,3	2,3079
776,6	989,7	1,6672	837,9	416,9	2,1771	873,7	756,3	2,3063
803,2	1030,6	1,7617	858,5	441,7	2,3418	889,8	791,3	2,4950
869,1	1158,0	2,5240	860,4	443,8	2,4011	914,1	841,5	2,7262
893,2	1204,8	2,7700	862,6	446,3	2,4194	929,1	863,4	2,7560
936,6	1287,2	3,2304	895,7	483,0	2,6503	951,2	909,5	2,9572
965,0	1333,7	3,3103	929,1	521,2	2,8679	974,5	951,0	3,0933
1013,3	1414,6	3,6797	972,8	568,3	3,2408	1008,1	1012,7	3,3280
	Дослед № 2		1000,0	594,6	3,4203	1013,8	1017,2	3,2942
745,8	325,6	1,2952	1043,8	635,1	3,7797	1061,2	1093,9	3,5485
764,3	343,1	1,5424	1121,4	686,0	3,6883	1118,9	1176,9	3,8383
777,5	354,9	1,6533	Дослед № 3		1133,9	1191,0	3,7436	
790,4	367,2	1,7629	766,3	583,4	1,3399	1169,0	1242,8	3,9946
802,4	379,9	1,8629	796,7	628,1	1,6646	1171,2	1244,9	3,9785
807,7	383,3	1,8807	808,7	646,6	1,7767	—	—	—

лічвалася з улікам колькасці ў металах вокіслаў ($Al - 0,19$, $In - 0,12\%$), знойдзенай пры хларыраванні наважак металаў у цэльнапапаянай шкляной вакуумнай устаноўцы.

Результаты вымярэння ціску ненасычанай пары дадзены ў табл. 2.

Састаў пары ва ўказанай сістэме разлічваўся сумесным рашэннем сістэмы ўраўненняў з выкарыстаннем ЭВМ «Промінь-М»:

$$P - A_{Cl_2 + SiCl_4} = P_{AlCl_3} + P_{Al_2Cl_6} + P_{InCl_3} + P_{In_2Cl_6} + P_{AlInCl_4}, \quad (2)$$

$$\lg K_1 = 16,969 - \frac{6976}{T} - 2,013 \lg T = 2 \lg P_{AlCl_3} - \lg P_{Al_2Cl_6}, \quad (3)$$

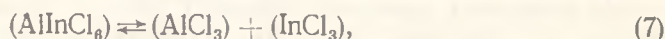
$$\lg K_2 = 16,664 - \frac{7104}{T} - 2,013 \lg T = 2 \lg P_{InCl_3} - \lg P_{In_2Cl_6}, \quad (4)$$

$$A_{Al}T = P_{AlCl_3} + 2P_{Al_2Cl_6} + P_{AlInCl_4}, \quad (5)$$

$$A_{In}T = P_{InCl_3} + 2P_{In_2Cl_6} + P_{AlInCl_4}. \quad (6)$$

Тут P — вымераны ціск, K_1 , K_2 — канстанты дысацыяцыі простых дымераў Al_2Cl_6 , In_2Cl_6 , (5), (6) — ураўненні матэрыяльнага балансу.

Атрыманыя даныя (табл. 2) дазволілі разлічыць канстанту раўнавагі (рыс. 1) і тэрмадынамічныя характарыстыкі рэакцыі



$$\lg K_p (7) \text{ мм рт. сл.} = 16,19 \pm 0,36 - \frac{6840 \pm 330}{T} - 2,013 \lg T,$$

$$\Delta H_{909}^0 = 27,6 \pm 1,5 (95\%) \text{ ккал/моль}, \Delta S_{909}^0 = 29,6 \pm 1,7 (95\%) \text{ э. а.}$$

З улікам атрыманых эксперыментальных даных (табл. 3), а таксама прыведзеных вышэй даных па ўстойлівасці малекул Al_2Cl_6 і In_2Cl_6 вызначаны характарыстыкі ізамалярнай рэакцыі (1)

$$\Delta H_{1000}^0 = 0,8 \pm 1,7 \text{ ккал/моль}, \Delta S_{1000}^0 = -3 \pm 2 \text{ э. а.}$$

Знойдзеныя для сістэм $\text{AlCl}_3\text{—InCl}_3$ і $\text{GaCl}_3\text{—InCl}_3$ велічыні ΔS_{1000}^0 рэакцыі (1) у межах эксперыментальнай памылкі супадаюць з атрыманымі для адпатыльных працэсаў у сістэмах $\text{MCl}_3\text{—M}'\text{Cl}_3$ [16]. Усярэдненае па ўсіх гэтых даных (табл. 3) значэнне ΔS_{1000}^0 рэакцыі тыпу (1), роўнае $-1 \pm 1,3$ э. а., адпавядае $\Delta S_{1000}^0 (7) = 31,3 \pm 1,2$ э. а. і выкарыстана для ўдакладнення энтальпіі рэакцыі (7).

З гэтай мэтай па эксперыментальных даных (табл. 2) былі вылічаны значэнні $\Delta H_T^0 (7) = T(\Delta S^0 T - 4,576 \lg K_p (7) \text{ атм})$, што дало пасля ўсераднення па ўсіх эксперыментальных пунктах велічыню $\Delta H_{909}^0 (7) = 29,3 \pm 1,2 \text{ ккал/моль}$.

Такім чынам, для рэакцыі (7) канчаткова маем

$$\Delta H_{1000}^0 = 28,9 \pm 1,2 \text{ ккал/моль}, \Delta S_{1000}^0 = 31,0 \pm 1,2 \text{ э. а.},$$

$$\Delta H_{1298}^0 = 31,8 \pm 1,5 \text{ ккал/моль}, \Delta S_{298}^0 = 0,9 \pm 1,4 \text{ э. а.}$$

Выкарыстоўваючы значэнні стандартнай энтальпіі ўтварэння і энтрапіі газападобных AlCl_3 і InCl_3 [7, 17], атрымаем стандартныя тэрмадынамічныя характарыстыкі змешаных дымерных малекул

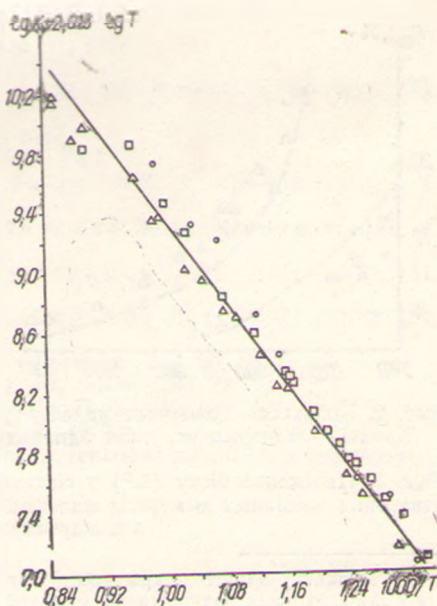
$$\Delta H_{1298}^0 (\text{AlInCl}_6) =$$

$$= -199,8 \pm 3,4 \text{ ккал/моль},$$

$$S_{1298}^0 (\text{AlInCl}_6) = 121,0 \pm 2,8 \text{ э. а.}$$

Для адпаведнай рэакцыі (7) гэта дае больш верагодную велічыню $\Delta H_{1000}^0 = 0,9 \pm 1,4 \text{ ккал/моль}$.

Супастаўляючы атрыманыя значэнні ΔH_{1000}^0 для дысацыяцыі GaInCl_6 і AlInCl_6 па схеме (1), бачым, што яны практычна супадаюць. Можна



Рыс. 1. Залежнасць $\lg K_p (1) \text{ мм рт. сл.}$ ад тэмпературы ў сістэме $\text{AlCl}_3\text{—InCl}_3$

меркаваць, што з прычыны блізкасці ўласцівасцей * парападобных трыхларыдаў Al, Ga, In, Fe ступень асіметрызацыі, г. зн. ступень комплекснасці змешаных дымерных малекул $MM'Cl_6$, будзе невялікай і іх утварэнне з простых дымераў суправаджаецца толькі нязначным экзаэфектам, які, як вынікае з супастаўлення даных для сістэм $GaCl_3-InCl_3$ і $AlCl_3-InCl_3$, складае каля 1 ккал/моль. Такім чынам, ва ўсіх сістэмах, утвораных гэтымі трыхларыдамі, для ацэнкі колькасці змешаных малекул можна выкарыстаць наступныя тэрмадынамічныя характарыстыкі рэакцыі (1):

$$\Delta H^0 = 1 \text{ ккал/моль}, \Delta S^0 = -1 \text{ э. а.}, \Delta C_p = 0,$$

$$\lg K_p = -0,22 - \frac{220}{T}. \quad (8)$$

Магчымасць такой ацэнкі асабліва важная для сістэм з удзелам $FeCl_3$, паколькі эксперыментальнае вывучэнне гэтых сістэм ускладняецца дысацыяцыяй апошняга з утварэннем дыхларыду.

Разлікі з выкарыстаннем ураўнення (8) саставу пары ў двойных сістэмах на аснове пералічаных вышэй трыхларыдаў паказалі, што пры тэмпературах 700—900 °С колькасць змешаных дымерных малекул можа дасягнуць дзесяткаў працэнтаў ад агульнага ціску. Такім чынам, гэтыя змешаныя малекулы могуць адыгрываць (і адыгрываюць [15]) істотную ролю ў хіміі гэтых хларыдаў.

Як вынікае з рыс. 2, колькасць змешаных дымерных малекул у пенавысчайнай пары хутка памяншаецца з павышэннем тэмпературы. Разам з тым назіраемая ў тэнзіметрычных доследах велічыня ΔP (рознасць паміж тэарэтычнай лініяй, разлічанай з наважак хларыдаў з улікам толькі простых дымераў, і эксперыментальным агульным ціскам) праходзіць праз максімум (рыс. 3), паколькі пры адносна

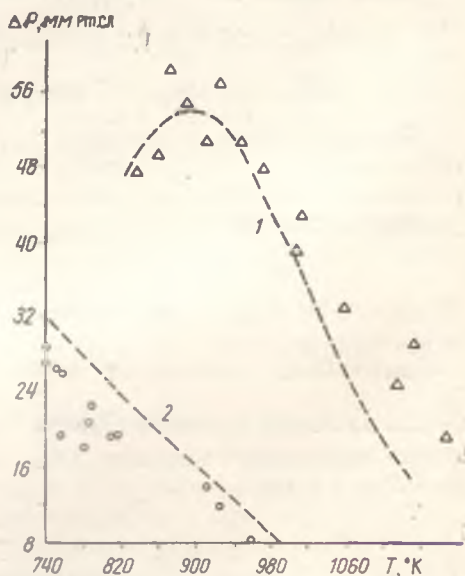
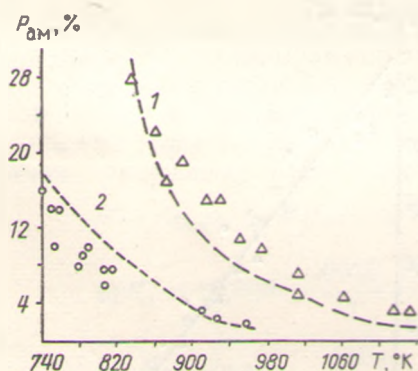


Рис. 2. Колькасць дымерных малекул у сістэмах $AlCl_3-InCl_3$ (1) і $GaCl_3-InCl_3$ (2). Кропкі — эксперымент, лінія адпавядае разліку з выкарыстаннем ураўнення (8)

Рис. 3. Паніжэнне ціску (ΔP) у сістэмах $AlCl_3-InCl_3$ (1) і $GaCl_3-InCl_3$ (2) за кошт утварэння змешаных дымерных малекул. Кропкі — эксперымент, лінія адпавядае разліку з выкарыстаннем ураўнення (8)

* У якасці аднаго з крытэрыяў гэтай блізкасці можна, відаць, выкарыстаць суму трох іанізацыйных патэнцыялаў металаў, якая складае адпаведна 53, 57, 53 і 55 эв.

Табліца 3

Тэрмадынамічныя характарыстыкі некаторых парападобных змешаных дымерных малекул

Працэс	$\Delta H_{1000^\circ\text{K}}$	$\Delta S_{1000^\circ\text{K}}$
$(\text{GaInCl}_6) \rightleftharpoons (\text{GaCl}_3) + (\text{InCl}_3)$	$24,1 \pm 1,2$	$29,5 \pm 1,4$
$(\text{AlInCl}_6) \rightleftharpoons (\text{AlCl}_3) + (\text{InCl}_3)$	$(27,2 \pm 1,5)$ $28,9 \pm 1,2^*$	$(29,3 \pm 1,7)$ $31,0 \pm 1,2^*$
$(\text{GaInCl}_6) \rightleftharpoons \frac{1}{2}(\text{Ga}_2\text{Cl}_6) + \frac{1}{2}(\text{In}_2\text{Cl}_6)$	$0,7 \pm 1,5$	$-0,7 \pm 1,9$
$(\text{AlInCl}_6) \rightleftharpoons \frac{1}{2}(\text{Al}_2\text{Cl}_6) + \frac{1}{2}(\text{In}_2\text{Cl}_6)$	$(-0,8 \pm 1,7)$ $0,9 \pm 1,4^*$	(-3 ± 2) $-1 \pm 1^*$
$(\text{GaGaCl}_4) \rightleftharpoons \frac{1}{2}(\text{Ga}_2\text{Cl}_2) + \frac{1}{2}(\text{Ga}_2\text{Cl}_6)$	$3,7 \pm 2,1$	$-1,7 \pm 2,3$
$(\text{InInCl}_4) \rightleftharpoons \frac{1}{2}(\text{In}_2\text{Cl}_6) + \frac{1}{2}(\text{In}_2\text{Cl}_6)$	$6,9 \pm 1,2$	$-0,5 \pm 1,2$
$(\text{TlInCl}_4) \rightleftharpoons \frac{1}{2}(\text{Tl}_2\text{Cl}_2) + \frac{1}{2}(\text{In}_2\text{Cl}_6)$	$10,2 \pm 3,1$	$0,2 \pm 2,9$

* Найбольш верагодныя велічыні. У дужках прыведзены значэнні, разлічаныя з эксперыментальных даных.

нізкіх тэмпературах рэакцыя ўтварэння змешаных малекул з простых (дымераў) — ізамалярная. Такім чынам, прапанаванае ураўненне (8) дазваляе атрымаць інфармацыю аб тым інтэрвале тэмператур, у якім тэнзіметрычны метад даследавання дае найбольш надзейныя звесткі аб вывучаемых працэсах.

Літаратура

1. Гаврюченков Ф. Г., Новиков Г. И. Успехи химии, **36**, 399, 1967.
2. Сидоров Л. Н. Автореф. докт. дис. М., 1970.
3. Спиридонов В. П. Автореф. докт. дис. М., 1968.
4. Брезгин Ю. А. Автореф. канд. дис. М., 1972.
5. Спиридонов В. П., Брезгин Ю. А., Шахпаронов М. И. ЖСХ, **13**, № 2, 320, 1972.
6. Новиков Г. И. Автореф. докт. дис. Л., 1965.
7. Поляченко О. Г. Автореф. докт. дис. Л., 1972.
8. Акишин П. А., Рамбиди Н. Г., Засорин Е. З. Кристаллография, **4**, 186, 1959.
9. Акишин П. А., Наумов В. А., Татевский В. М. Кристаллография, **4**, 194, 1959.
10. Семенов К. Н., Наумова Т. Н., Горохов Л. Н. ДАН СССР, **154**, 169, 1964.
11. Семенов К. Н., Наумова Т. Н., Горохов Л. Н. ДАН СССР, **154**, 648, 1964.
12. Rabeneck H., Schäfer H. Z. anorg. allg. chem., **395**, 69, 1973.
13. Binnewies M., Schäfer H. Z. anorg. allg. chem., **395**, 77, 1973.
14. Lascelles K., Schäfer H. Z. anorg. allg. chem., **382**, 249, 1971.
15. Etmennegger E. P. J. Cryst. Growth, **17**, 31, 1972.
16. Комшилова О. Н., Поляченко О. Г. Теплофизика высоких температур, **10**, 195, 1972.
17. Перов П. А. Автореф. канд. дис. М., 1972.