

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ В ДВОЙНЫХ СИСТЕМАХ $NaCl - MeCl_2$ ($Me - Mn, Fe, Co, Ni$)

Г. Мирзоев, А. К. Баев, Г. И. Новиков

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова
(Минск)

Нами проведено термодинамическое изучение двойных систем, одним из компонентов которых является хлористый натрий, а вторым компонентом дихлориды марганца, железа, кобальта и никеля. Методом точки кипения [1] измерено давление насыщенного пара в системах $NaCl - MeCl_2$ ($Me - Mn, Fe, Co, Ni$). Давление насыщенного пара в указанных системах измерено над расплавами, содержащими 25, 50 и 75 мол. % $MeCl_2$. На базе метода точки кипения проведено определение брутто-состава пара N в исследованных системах при том же мольном соотношении компонентов. Для исследований брали навеску смеси 0,3-0,4 г, возгоны конденсировались в холодной части ампулы в количестве 0,01-0,015 г, что заметно не влияло на изменение состава расплава. Ампулы разрезали по границе конденсата смеси и анализировали на содержание ион - Me^{2+} ($Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$) и хлорид-иона. Усредненные (средние арифметические) значения величины брутто-состава пара N , для всех исследованных нами систем, при разных интервалах температур представлены в таблице I в ряде отношения:

$$N = \frac{\bar{n}_{MeCl_2}}{\bar{n}_{NaCl}} = \frac{\bar{P}_{MeCl_2}}{\bar{P}_{NaCl}} \quad (I)$$

где \bar{n} - число брутто-молей простых форм, а \bar{P} - брутто-парциальные давления тех же компонентов. (табл. I)

Таблица I

Значения величины N в системах $NaCl - MeCl_2$
($T^\circ K = const$)

Система	Интервал температур К	25 мол. % $MeCl_2$	50 мол. % $MeCl_2$	75 мол. % $MeCl_2$
		$N = \frac{\bar{n}_{MeCl_2}}{\bar{n}_{NaCl}}$	$N = \frac{\bar{n}_{MeCl_2}}{\bar{n}_{NaCl}}$	$N = \frac{\bar{n}_{MeCl_2}}{\bar{n}_{NaCl}}$
$NaCl - MnCl_2$	1231-1360	1,23±0,09	2,24±0,1	6,54±0,1
$NaCl - FeCl_2$	1153-1319	2,87±0,23	4,01±0,24	17,9±0,76

продолжение табл. I

$NaCl-CoCl_2$	II49-1364	$1,69 \pm 0,07$	$4,34 \pm 0,13$	$25,54 \pm 0,52$
$NaCl-NiCl_2$	II48-1263	$2,45 \pm 0,1$	$5,93 \pm 0,44$	$23,85 \pm 2,60$

Как видно из таблицы I величины N для разных составов мало зависят от температуры и маскируется ошибкой определения N . Независимость величины N от температуры является общим явлением для целого ряда исследованных систем [2].

Анализ полученных экспериментальных данных привели к выводу, что в исследуемых системах кроме мономерных и димерных молекул индивидуальных дихлоридов-компонентов систем существуют газообразные комплексные соединения формы $NaMeCl_3$, где Me-элемент первой главной декады. Для расчета состава пара в исследованных системах использовались известные методики [2,3].

На основании полученных нами, а также литературных данных по давлению насыщенного пара хлористого натрия и димеризации газообразных дихлоридов марганца, железа, кобальта и никеля [4] рассчитаны парциальные давления компонентов пара и константы диссоциации газообразных комплексных соединений при различных температурах, исходя из соотношения:

$$K_p = \frac{P_{NaCl} \cdot P_{MeCl_2}}{P_{NaMeCl_3}} \quad (2)$$

Используя температурную зависимость $\lg K_p = f(1000/T^\circ K)$, мы вычислили термодинамические характеристики процессов



при различном мольном содержании $MeCl_2$ в расплаве.

Для уточнения величин ΔH_T^0 процессов диссоциации комплексных соединений в исследованных системах брали среднюю величину ΔS_T^0 для каждой изучаемой системы и, используя значения констант равновесия при разных температурах, рассчитали среднюю ΔH_T^0 для всех рассмотренных составов каждой системы из соотношения

$$\Delta H_T^0 = T^0 K (\Delta S_T^0 - R \ln K_p) \quad (3)$$

Полученные термодинамические характеристики процесса диссоциа-

ции комплексов типа $NaMeCl_3$ представлены в таблице 2.

Таблица 2

Значения ΔH_T^0 и ΔS_T^0 для процесса



Соединения	Интервал температур К	ΔH_T^0 ккал/моль	ΔS_T^0 э.е.
$NaAlCl_3$	1132-1360	$50,0 \pm 1,6$	$27,9 \pm 1,8$
$NaFeCl_3$	1153-1319	$51,9 \pm 1,4$	$35,4 \pm 3,9$
$NaCoCl_3$	1149-1364	$51,3 \pm 2,7$	$30,9 \pm 3,4$
$NaNiCl_3$	1148-1213	$49,2 \pm 2,4$	$29,1 \pm 3,3$

Близость установленных величин к характеристике димеризации хлорида натрия свидетельствует о близкой природе комплексных соединений и димеров хлоридов щелочных металлов.

Литература: 1. Г. М. Новиков, О. Г. Поляченко, ЖНХ, 6, 1951, 1961.

2. Новиков Г. И., Докторская диссертация, ЛГУ, 1965. 3. Суворов А. В., Термодинамическая химия парообразного состояния. Изд. "Химия", Л., 1970.
4. R. Schoonmaker, A. Friedman, R. Porter, J. chem. Phys., 31, 1586, 1959.