

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БИНАРНЫХ СОЛЕВЫХ СИСТЕМ ХЛОРИДОВ НА ОСНОВЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Г.И.Новиков, В.А.Шнып

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

Масс-спектрометрический анализ состава паровой фазы в системах $M\Gamma - LnCl_3$ ($\Gamma - F, Ce$), выполненный авторами работ (1-4) доказал существование в паре кроме осколков простых форм и их димеров наличие комплексного иона $M LnCl_3^+$, происхождение которого связывают с существованием комплексной молекулы $M LnCl_4$. Этот же вывод подтвержден также в последней работе авторов (5) при масс-спектрометрическом изучении паровой фазы в системах $Tb(Nb)Cl_3 - NbCl_3, LaCl_3 - CeCl_3$.

Нами проведено тензиметрическое исследование систем: $LuCl_3 - LiCl_3/Cl_2$, $DyCl_3 - LiCl_3/Cl_2$, $CeCl_3 - LiCl_3/Cl_2$, а также одного разреза тройной системы $(CeCl_3 - LiCl_3)_{обт} - LiCl_3/Cl_2$.

Давление насыщенного пара над чистыми хлоридами MCl_3 и $LnCl_3$ и над расплавами смесей с различным мольным содержанием компонентов измерено методом точки кипения в интервале температур 1000-1250°C. Ошибка определения давления не превышала 3% относительных, температура измерялась с точностью $\pm 1^\circ$. Полученные данные по давлению насыщенного пара $LuCl_3, DyCl_3, LiCl_3, CeCl_3$ хорошо согласуются с литературными, что свидетельствует о надежности примененной методики.

Определение брутто-состава пара в исследованных системах проводилось в режиме работы метода точки кипения, в условиях близких к равновесным, что существенно для точности расчета состава пара.

Расчет брутто-парциальных давлений пара приводит к появлению экстремума на диаграммах зависимости брутто-парциальных давлений пара от брутто-состава расплава. Это подтверждает общеизвестный факт, что состав расплава в точке максимума парциального давления комплексных молекул совпадает с составом самих молекул (в данном случае с формой $M LnCl_4$).

К такому же выводу приводит анализ диаграмм брутто-состав пара - состав расплава. С учетом сказанного, нами произведен расчет состава пара во всех исследованных системах, а также констант равновесия процес-

сов диссоциации комплексных форм и термодинамических характеристик их устойчивости (табл. I).

Термодинамические характеристики процессов диссоциации комплексных форм *MnCl₂*

Процесс	ΔH , $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	ΔS , э.е.
<i>(MnCl₂)₂ ⇌ (MnCl) + (MnCl₂)</i>	61,6 ± 0,5	35,8 ± 1,0
<i>(Cl₂MnCl₂)₂ ⇌ (Cl₂Cl) + (MnCl₂)</i>	53,1 ± 0,5	30,9 ± 0,5
<i>(MnCl₂)₂ ⇌ (MnCl) + (MnCl₂)</i>	69,5 ± 2,0	40,5 ± 2,4
<i>(Cl₂MnCl₂)₂ ⇌ (Cl₂Cl) + (MnCl₂)</i>	63,7 ± 0,5	35,6 ± 1,0
<i>(Cl₂MnCl₂)₂ ⇌ (Cl₂Cl) + (MnCl)</i>	49,6 ± 0,6	31,7 ± 0,1

Результаты строгого расчета состава в системе *MnCl₂-Cl₂* дают величины $\Delta H_T^\circ = 52,2 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$, $\Delta S_T^\circ = 29,0$ э.е., близкие к полученным приближенным методом, который использован для расчета пара всех остальных систем.

По экспериментальным данным с учетом приведенных в табл. I термодинамических характеристик устойчивости комплексных паробразных хлоридов вычислен состав пара одного разреза в тройной системе *(Cl₂-MnCl₂)₂-MnCl₂*

Литература: 1. В.П.Щередин, Л.Н.Сидоров, ЖФХ, 44, 514 (1970).
 2. Л.Н.Сидоров, В.П.Щередин, Г.А.Акишин, ЖФХ, 44, 1577 (1970).
 3. В.П.Щередин, Л.Н.Сидоров, Г.А.Акишин, Труды II Всесоюзного симпозиума по химии неорганических фторидов, г.Одесса (1972). 4. Ф.Г.Гаврюченков, Автор.канд. диссерт., ЛГУ, 1965, S. S. R. Institut. 2. für anorg. und allgem. Chemie., 8 373, 134 (1970).