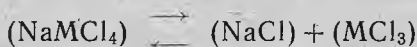


Н. В. ГАЛИЦКИЙ, К. П. МИНИНА

ДАВЛЕНИЕ И СОСТАВ ПАРА В СИСТЕМАХ

NaCl—FeCl_3 и NaCl—AlCl_3

Изучение указанных систем неоднократно производилось многими исследователями [1—23]. Было показано, что пар в них содержит, помимо простых и димерных молекул, также и комплексные типа NaMCl_4 , однако количественных данных по составу пара и вычисленных на основании этого термодинамических характеристик процессов диссоциации в паровой фазе



до сих пор практически нет. Восполнению этого пробела и посвящена настоящая работа.

Изучение систем $\text{FeCl}_3\text{—NaCl}$ и $\text{AlCl}_3\text{—NaCl}$ мы начали с определения давления насыщенного пара чистых хлоридов железа и алюминия. Цель состояла в том, чтобы проверить надежность выбранного метода исследования, поскольку давление пара чистых хлоридов железа и алюминия неоднократно изучалось рядом исследователей [20—30].

При изучении давления насыщенного пара хлорного железа встретились большие затруднения, связанные со сравнительно высоким давлением диссоциации хлорного железа, а также склонностью FeCl_3 удерживать сорбированный им хлор. Даже при комнатной температуре во время откачки проб до остаточного давления $10^{-3}\text{—}10^{-4}$ мм рт. ст. под действием солнечного света наблюдалась диссоциация хлорного железа на хлористое железо (FeCl_2) и хлор.

Давление насыщенного пара хлорного железа изучали двумя методами: статическим методом в кварцевом тензиметре с мембранным нуль-манометром 1 и методом уноса. Объем мембранной камеры кварцевого тензиметра был равен приблизительно 6,6 мл, навеска хлорного железа — 0,550 г. Полученные экспериментальные данные для давления насыщенного пара FeCl_3 приведены на рис. 1. Результаты сравнены с данными Клинека и Коппа [27], Штирнемана [26], Майера [25], Шефера и Оэлер [30]. По нашим данным, на кривых давления в координатах $P\text{—}T$ наблюдается характерный излом, соответствующий плавлению хлорного железа, что совпадает с данными [6] и отличается от данных [25, 27], где этот излом не обнаружен.

Полученные данные могут быть представлены двумя эмпирическими уравнениями. Первое уравнение

$$\lg P \text{ мм рт. ст.} = \frac{8400}{T} + 17,635 \quad (1)$$

описывает давление насыщенного пара над твердым хлорным железом.

По этим термодинамическим данным вычислены брутто-характеристики процесса сублимации*:

$$\Delta H^*_{\tau} = 38,5 \pm 0,1 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta S^*_{\tau} = 67,0 \pm 0,2 \text{ э. е.};$$

$$T_{\text{субл}} = 573^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{К}.$$

Давление пара над расплавленным хлорным железом представлено уравнением

$$\lg P \text{ мм рт. ст.} = -\frac{3150}{T} + 8,410. \quad (2)$$

Термодинамические брутто-характеристики этого процесса равны:

$$\Delta H^*_{T_{\text{кип}}} = 14,8 \pm 0,5 \text{ ккал/г-моль}; \Delta S^*_{T_{\text{кип}}} = 25,4 \pm 0,3 \text{ э. е.}; T_{\text{кип}} = 590 \pm 3^{\circ}\text{К}.$$

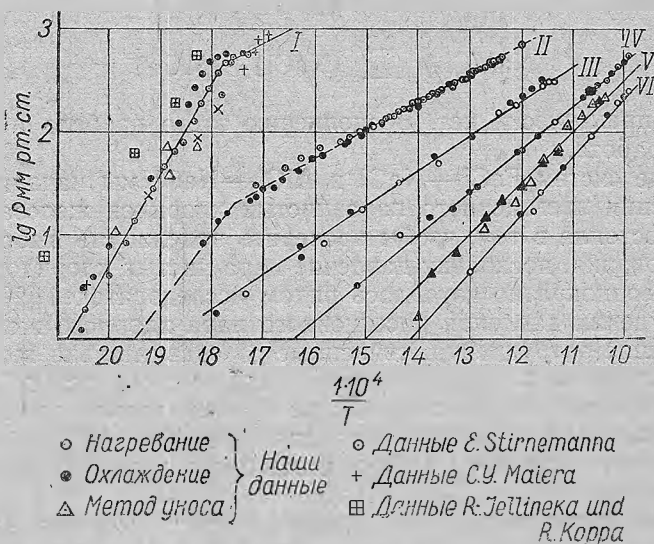


Рис. 1. Давление насыщенного пара в системах $\text{FeCl}_3\text{—NaCl}$.

I — FeCl_3 ; II — 58,5 мол.% FeCl_3 ; III — 64,1 мол.% FeCl_3 ; IV — 54,0 мол.% FeCl_3 ; V — 55 мол.% FeCl_3 ; VI — мол.% FeCl_3 .

Температура плавления хлорного железа, вычисленная в результате совместного решения уравнений (1, 2), составляет 572°К (299°С), что хорошо совпадает с данными [26] и последними данными, полученными термографически [31].

Приведенные выше уравнения характеризуют собой средние величины с учетом максимального отклонения, которое в данном случае не превышает 1,5—2%. Точки, полученные методом уноса, имеют значительно больший разброс (примерно 15%). Давление пара над твердым

* Речь идет о брутто-характеристиках, поскольку наряду с сублимацией FeCl_3 идет процесс частичной диссоциации, нами не учитываемый.

FeCl_3 , определенное методом уноса, может быть записано следующим уравнением:

$$\lg P \text{ мм рт. ст.} = -\frac{3100}{T} + 17,55; \quad (3)$$

$$\Delta H^*_{T_{\text{субл}}} = 38,5 \pm 1,0 \text{ ккал/г-моль}; \quad \Delta S^*_{T_{\text{субл}}} = 67,2 \pm 2,0 \text{ э. е.};$$

$$T_{\text{субл}} = 573^\circ\text{К.}$$

Давление пара над жидким FeCl_3 описывается уравнением

$$\lg P \text{ мм рт. ст.} = -\frac{3100}{T} + 8,12; \quad (4)$$

$$\Delta H^*_T = 14,2 \pm 0,5 \text{ ккал/г-моль}; \quad \Delta S^*_T = 24,3 \pm 0,5 \text{ э. е.}; \quad T_{\text{кип}} = 591^\circ\text{К.}$$

Решая совместно (3) и (4), находим термодинамические характеристики процесса плавления FeCl_3 :

$$\Delta H^*_{\text{пл}} = \Delta H^*_{\text{субл}} - \Delta H^*_{\text{исп}} = 38,5 - 14,2 = 24,3 \pm 1,5 \text{ ккал/г-моль};$$

$$\Delta S^*_{\text{пл}} = 57,2 - 24,3 = 42,9 \pm 2,0 \text{ э. е.}; \quad T_{\text{пл}} = 564^\circ\text{К,}$$

что хорошо совпадает с наиболее точными данными [26]. Что касается данных [25] и [28], то первые, по-видимому, являются несколько заниженными в области низких температур, а вторые — завышенными в области высоких.

Давление насыщенного пара чистого AlCl_3 так же, как и хлорного железа, изучали двумя методами: методом уноса и статическим методом с кварцевым мембранным нуль-манометром. Полученные экспериментальные данные представлены на рис. 2. Зависимость давления насыщенного пара над твердым хлористым алюминием может быть выражена эмпирическим уравнением (5)

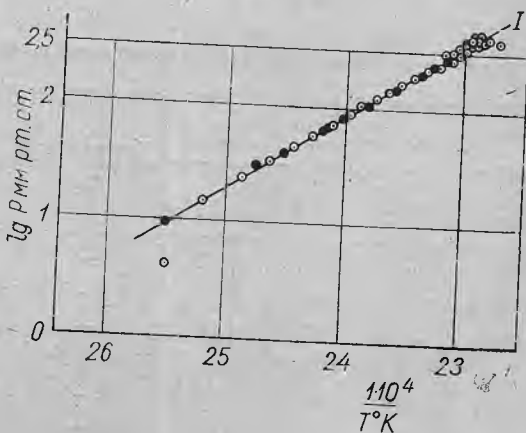


Рис. 2. Давление насыщенного пара AlCl_3 .

$$\lg P \text{ мм рт. ст.} = -\frac{6020}{T} + 16,38. \quad (5)$$

Из этих данных вычислены термодинамические характеристики процесса сублимации, равные $\Delta H^*_{T_{\text{субл}}} = 27,5 \pm 0,5 \text{ ккал}; \quad \Delta S^*_{T_{\text{субл}}} = 61,4 \pm 1 \text{ э. е.},$
температура сублимации: $T_{\text{субл}} = 446^\circ\text{К.}$

Данные Майера [25], Стелла [32], Келли [33, 34] удовлетворительно совпадают с нашими. Исключение составляют данные Нарышкина [9],

где $\Delta H^*_{T_{\text{субл}}}$ на 5,2 ккал, а $\Delta S^*_{T_{\text{субл}}}$ на 10 э. е. ниже. Что касается температуры сублимации, то в трех случаях из пяти она практически одинакова и находится в интервале 173—175°C, а в двух случаях очень сильно отличается. Если из этих данных взять среднюю величину 170,5°C, то она также близка к найденной нами. Высокие значения энтропии указывают на димеризацию молекул AlCl_3 в парах.

Таким образом, сравнение полученных нами данных с литературными показывает, что они очень близко совпадают, а принятая нами методика позволяет получать довольно надежные данные. Если отбросить данные [9] и взять среднюю величину ΔH^0_T , ΔS^0_T и $T_{\text{субл}}$ из наших данных, то для процесса сублимации хлористого алюминия получим:

$$\Delta H^0_{T_{\text{субл}}} = 27,2 \pm 0,7 \text{ ккал/г-моль}; \Delta S^0_{T_{\text{субл}}} = 61,2 \pm 1,5 \text{ э. е.}; \\ T_{\text{субл}} = 445 + 8^\circ\text{K}.$$

Хорошее совпадение полученных нами тензиметрических данных для чистых AlCl_3 и FeCl_3 с литературными позволило более уверенно исследовать давление пара в системах $\text{NaCl}-\text{FeCl}_3$ и $\text{NaCl}-\text{AlCl}_3$.

Исследования в системах проводились статическим методом в кварцевом тензиметре с мембранным нуль-манометром при скорости нагрева 3—5 град/мин с двадцатиминутной выдержкой в контрольных точках.

Данные, полученные по кривым нагревания и охлаждения, приведены в табл. 1, 2 и на рис. 3, 4 и 5. Там же приведены вычисленные из этих данных термодинамические брутто-характеристики процессов сублимации и испарения.

Таблица 1

Давление насыщенного пара в системе $\text{AlCl}_3-\text{NaCl}$

Состав, мол. %		$\lg P$ мм рт. ст. — = $A/T + B$		Температур- ный интервал, °К	Температура кипения, °К	ΔH^0_T , ккал/г-моль	ΔS^0_T , исп. э. е.
AlCl_3	NaCl	A	B				
100	—	6275	16,962	298—446	446	$28,7 \pm 0,3$	$64,3 \pm 0,7$
71,5	28,5	1800	5,02	298—770	842	$8,2 \pm 0,3$	$9,9 \pm 0,3$
56,4	43,6	2750	5,74	298—800	961	$12,6 \pm 1,3$	$13,1 \pm 0,5$
52,4	47,6	3300	5,93	298—860	(1615)	$15,1 \pm 0,5$	$11,8 \pm 0,5$
51,5	48,5	5650	7,99	298—1000	1105	$25,8 \pm 1,3$	$23,4 \pm 1,4$
47,7	52,3	5800	8,03	298—1000	1127	$26,6 \pm 1,3$	$23,6 \pm 1,4$
44,6	55,4	5900	7,96	298—1000	1160	$27,7 \pm 1,3$	$23,6 \pm 1,3$
39,5	60,5	6200	8,01	298—1000	1205	$28,3 \pm 1,4$	$23,5 \pm 1,5$
33,8	66,2	6825	8,33	960—1100	1325	$31,2 \pm 1,5$	$25,0 \pm 1,5$
33,8	66,2	3875	5,76	735—960	1295	$20,8 \pm 2,0$	$16,1 \pm 1,6$

Из данных табл. 1 и 2 видны следующие особенности.

1. Давление насыщенного пара хлорного железа и хлористого алюминия в присутствии хлористого натрия резко падает, и над составами, содержащими около 60% молярных $(\text{Al}, \text{Fe})\text{Cl}_3$, температура кипения повышается почти вдвое ($T_{\text{к}} = 905^\circ\text{K}$).

Таблица 2

Давление насыщенного пара в системе $\text{FeCl}_3\text{—NaCl}$

Состав, мол. %		$\lg P$ мм рт. ст. = = $A \cdot T + B$		Температур- ный интервал, °К	Температура кипения, °К	$\Delta H^*_{T_{исп.}}$ ккал/г-моль	$\Delta S^*_{T.}$ э. е.
FeCl_3	NaCl	A	B				
100	0	8400	17,635	298—560	560	$38,5 \pm 0,5$	$67,0 \pm 0,7$
100	0	3250	8,410	560—590	590	$14,9 \pm 0,3$	$25,2 \pm 0,6$
64,1	35,9	3350	6,59	298—910	905	$15,3 \pm 15$	$16,9 \pm 0,2$
54,0	46,0	4050	6,71	298—1000	1050	$18,6 \pm 0,3$	$17,70 \pm 0,7$
52,7	47,3	5083	7,65	298—960	1055	$23,3 \pm 0,7$	$22,1 \pm 0,6$
48,1	51,9	5580	8,00	298—1010	1080	$25,6 \pm 2,5$	$22,7 \pm 1,1$
47,6	52,4	5800	8,09	298—1020	1113	$26,6 \pm 2,6$	$23,8 \pm 2,4$
36,9	63,1	5650	8,03	298—1020	1090	$26,9 \pm 1,4$	$24,7 \pm 1,5$

2. Энтальпия парообразования в системах $\text{MeCl}_3\text{—NaCl}$ по мере увеличения содержания хлористого натрия повышается. Для расплавов, богатых хлорным железом и хлористым алюминием, она приближается

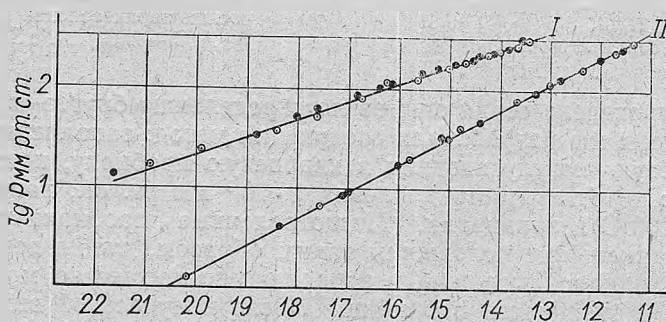


Рис. 3. Давление насыщенного пара в системе NaCl—AlCl_3 .
I — 71,3 мол. % AlCl_3 ; II — 56 мол. % AlCl_3 .

к энтальпии парообразования хлорного железа и по мере увеличения содержания хлористого натрия — к энтальпии хлористого натрия. Если изобразить графически изменения энтальпии и энтропии процесса испарения в зависимости от состава конденсированных фаз, то вблизи состава, соответствующего химическому соединению (в интервале 54—52% молярных MeCl_3), наблюдается скачок энтальпии и энтропии, после чего их рост принимает почти прямолинейный характер.

3. Рост температуры кипения в зависимости от состава происходит несколько быстрее, и уже составы с содержанием 54,0% FeCl_3 имеют температуру кипения около 1050°K , что на 240° ниже точки кипения, полученной И. С. Морозовым [16].

4. Температура кипения состава 50 мол. % FeCl_3 находится в интервале $1060\text{--}1070^\circ\text{K}$ (787°C), т. е. почти на 270° ниже температуры кипения, предлагаемой [16], и энтальпии парообразования $\Delta H^0_T = 25,0 \pm 1,5$ ккал, откуда $\Delta S^0_T = 23,6 \pm 1,5$ э. е.

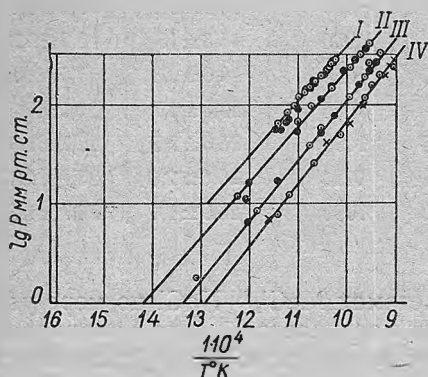


Рис. 4. Давление насыщенного пара в системе $\text{NaCl}\text{--}\text{AlCl}_3$.

I — 52,4 мол. % AlCl_3 ; II — 51,5 мол. % AlCl_3 ; III — 44,6 мол. % AlCl_3 ; IV — 39,5 мол. % AlCl_3 .

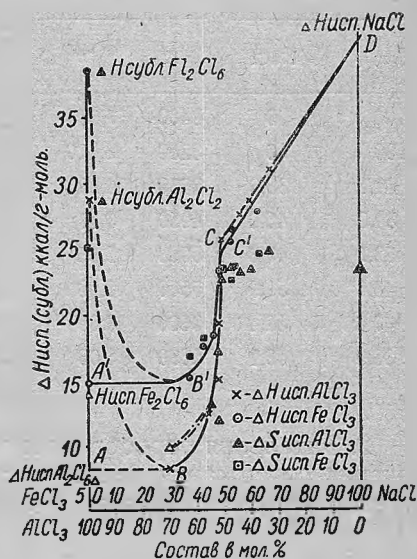


Рис. 5. Изменения термодинамических характеристик в системах $\text{NaCl}\text{--}\text{AlCl}_3$ и $\text{NaCl}\text{--}\text{FeCl}_3$.

Была проведена серия опытов по определению брутто-состава пара. Для этой цели мы разработали следующий метод: заполненную веществом кварцевую ампулу вводили в кварцевую пробирку, которую затем откачивали до остаточного давления $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., нагревали примерно до 100°C и запаивали. Подготовленные пробирки помещали в печь в вертикальном положении таким образом, чтобы верхняя половина ее находилась вне печи и испаряющееся вещество могло конденсироваться в этой части пробирки. После получасовой выдержки при температуре 630°C пробирку быстро извлекали из печи, резко охлаждали, разрезали, обе половины взвешивали, смывали и анализировали остаток и конденсат.

Характерно, что почти во всех пробирках после нагревания в верхней части были отчетливо видны два слоя конденсата: верхний слой белый или темно-бурый и нижний слой кристаллический, слегка окрашенный в желтоватый цвет, со стекловидной структурой. Расстояние между слоями колебалось в интервале $15\text{--}20$ мм. Этот промежуток во всех случаях не был окрашен.

В результате этой серии опытов (см. табл. 3, 4) было установлено следующее.

1. Пар под смесями $\text{FeCl}_3\text{--}\text{NaCl}$ и $\text{AlCl}_3\text{--}\text{NaCl}$ при температурах 630°C всегда содержит хлористый натрий, который может переходить в этих условиях в пар, вероятно, только в виде химического соединения, так как давление пара NaCl при этой температуре ничтожно мало.

2. Расчетный состав пара над исследуемыми смесями всегда более

Таблица 3

Состав конденсата и пара над смесями FeCl₃—NaCl при температуре 630°, мол. %

Исходная смесь		Остаток		Конденсат				Расчетный состав пара	
FeCl ₃	NaCl	FeCl ₃	NaCl	нижний слой		верхний слой		FeCl ₃	NaCl
				FeCl ₃	NaCl	FeCl ₃	NaCl		
66,3	33,7	61,37	38,63	44,95	55,05	95,95	4,05	91,98	8,02
60,6	39,4	48,74	51,26	57,13	42,87	92,59	7,41	87,75	12,25
52,6	47,4	50,89	49,11	49,40	50,60	79,55	20,45	63,90	36,10
51,5	48,5	51,06	48,94	55,70	44,30	60,10	39,90	59,20	41,80
41,8	58,2	37,52	62,48	45,10	54,90	90,85	9,15	58,00	42,00

Таблица 4

Состав конденсата и пара над смесями AlCl₃—NaCl при температуре 630°, мол. %

Исходная смесь		Остаток		Конденсат				Расчетный состав пара	
AlCl ₃	NaCl	AlCl ₃	NaCl	нижний слой		верхний слой		AlCl ₃	NaCl
				AlCl ₃	NaCl	AlCl ₃	NaCl		
71,6	28,4	52,00	48,00	29,62	70,38	93,41	6,59	83,45	16,55
57,6	42,4	53,81	46,19	47,73	52,27	94,47	5,53	78,10	21,90
55,2	44,8	52,00	48,00	44,31	56,69	89,68	10,32	66,60	33,40

богат летучими компонентами, чем исходная смесь. В системе NaCl—FeCl₃ наиболее бедный по содержанию FeCl₃ пар находится над смесью, содержащей 42 мол. % хлорного железа и 58 мол. % хлористого натрия. При этом химический состав соответствует 58 мол. % хлорного железа и 42 мол. % хлористого натрия, т. е. имеет обратный состав.

В системе AlCl₃—NaCl наиболее бедный по содержанию хлористого алюминия пар наблюдается над смесью, содержащей 55,2 мол. % AlCl₃, 44,8 мол. % NaCl. В его составе 66,6 мол. % AlCl₃ и 33,4 мол. % NaCl.

3. При конденсации пара образуется два слоя вещества. В системе AlCl₃—NaCl слой, который конденсируется при более низкой температуре (верхний слой), содержал 89—95 мол. % AlCl₃ и 10,8—51 мол. % NaCl. Слой, конденсирующийся при более высокой температуре, был обогащен хлористым натрием и содержал 29,6—47,7 мол. % AlCl₃ и 70,4—52,3 мол. % NaCl.

В системе FeCl₃—NaCl верхний слой содержал 60,5—96,9 мол. % FeCl₃ и 39,5—3,1 мол. % NaCl. Слой, конденсирующийся при более высокой температуре, содержал от 44,9 до 55 мол. % FeCl₃ и 55,1—44,6 мол. % NaCl.

Таким образом, из полученных тензиметрических данных и из химического состава конденсата следует, что летучесть соединений

NaFeCl_4 и NaAlCl_4 при температурах 570—600°C незначительна. Выше этих температур давление пара в системах резко возрастает. Согласно полученным тензиометрическим данным, температура этих смесей составляет 730—880°C.

Результаты проведенных исследований имеют важное практическое значение, так как показывают, что при разработке промышленного способа очистки парогазовой смеси от хлоридов алюминия и железа расплавленными солями хлоридов калия и натрия, а также при разработке технологии упаривания пульпы на зеркале расплавленных хлоридов щелочных металлов температура ванны из расплавленных хлоридов не должна превышать 550—600°C, а содержание хлористого натрия в расплаве должно быть не менее 25 вес. % от суммарного веса хлоридов железа и алюминия.

Для вычисления парциальных давлений в этих системах нужно четыре независимых уравнения. Первое из них получается из общего давления пара над расплавом

$$P_{\text{общ}} = P_{\text{NaCl}} + P_{\text{Na}_2\text{Cl}_2} + P_{\text{MeCl}_3} + P_{\text{NaMeCl}_4}. \quad (14)$$

Второе следует из равновесия процесса димеризации NaCl [37, 38], характеризующегося константой равновесия:

$$K' = \frac{P_{\text{NaCl}}^2}{P_{\text{Na}_2\text{Cl}_2}}. \quad (15)$$

Третье определяется величиной брутто-состава пара:

$$N = \frac{n_{\text{MeCl}_3}^*}{n_{\text{NaCl}}^*}, \quad (16)$$

$$\text{где } n_{\text{NaCl}}^* = n_{\text{NaCl}} + 2n_{\text{Na}_2\text{Cl}_2} + n_{\text{д.с}}; \quad (17)$$

$$n_{\text{MeCl}_3}^* = n_{\text{MeCl}_3} + n_{\text{д.с}}. \quad (18)$$

Подстановкой $n_i = \frac{P_i}{RT}$ получим

$$N = \frac{P_{\text{MeCl}_3} + P_{\text{д.с}}}{P_{\text{NaCl}} + 2P_{\text{Na}_2\text{Cl}_2} + P_{\text{д.с}}}. \quad (19)$$

Четвертое уравнение получается из допущения, что парциальное давление хлорида щелочного металла подчиняется закону Рауля

$$P_{\text{NaCl}}^* = P_{\text{NaCl}} + P_{\text{Na}_2\text{Cl}_2} = P_{\text{NaCl}}^0 \cdot N_{\text{NaCl}}, \quad (20)$$

где P_{NaCl}^* давление NaCl над расплавом системы; P_{NaCl}^0 — общее давление насыщенного пара NaCl над расплавом NaCl , которое берем из литературных данных [35, 38]; N — мольная доля NaCl в расплаве.

Зная P_{NaCl}^* , находим P_{NaCl} и $P_{\text{Na}_2\text{Cl}_2}$:

$$P_{\text{NaCl}} = \frac{2 \sqrt{\frac{K'_p}{K'_p + 4P_{\text{NaCl}}^*}}}{1 + \sqrt{\frac{K'_p}{K'_p + 4P_{\text{NaCl}}^*}}}, \quad (21)$$

$$P_{\text{Na}_2\text{Cl}_2} = P_{\text{NaCl}}^* - P_{\text{NaCl}}. \quad (22)$$

Затем, решая (14) и (15), (16), находим парциальные давления двойного соединения $P_{д.с}$

$$P_{д.с} = \frac{P_{общ} - (P_{NaCl} + P_{Na_2Cl_2})}{N} - (P_{NaCl} + 2P_{Na_2Cl_2}) \quad (23)$$

отсюда находим:

$$P_{MeCl_3} = P_{общ} - P_{NaCl} - P_{д.с} - P_{Na_2Cl_2} \quad (24)$$

$$K_p = \frac{P_{NaCl} \cdot P_{MeCl_3}}{P_{д.с}} \quad (25)$$

Вычисленные парциальные давления представлены в табл. 5 и 6. По данным табл. 5 и 6 вычислены константы равновесия процесса диссоци-

Таблица 5

Состав пара в системе $AlCl_3-NaCl$

Давление пара, атм.		Температура, °K		
		873	973	1073
Состав: 71,6 мол. % $AlCl_3$ — 28,4 мол. % $NaCl$				
$P_{экср}$	Общее над расплавом	$11,7 \cdot 10^{-1}$	1,94	2,95
Расчетное парциальное	$NaCl$	$2,58 \cdot 10^{-1}$	$5,56 \cdot 10^{-6}$	$8,95 \cdot 10^{-5}$
	Na_2Cl_2	$2,02 \cdot 10^{-7}$	$4,74 \cdot 10^{-6}$	$6,31 \cdot 10^{-5}$
	$NaAlCl_4$	$2,4 \cdot 10^{-1}$	$3,90 \cdot 10^{-1}$	$6,03 \cdot 10^{-1}$
	$AlCl_3$	$9,4 \cdot 10^{-1}$	1,55	2,35
	$lg K_p$	-6,189	-4,720	-3,562
Состав: 57,6 мол. % $AlCl_3$ — 42,4 мол. % $NaCl$				
$P_{экср}$	Общее над расплавом	$5,12 \cdot 10^{-1}$	$10,7 \cdot 10^{-1}$	1,98
Расчетное парциальное	$NaCl$	$3,85 \cdot 10^{-7}$	$9,48 \cdot 10^{-6}$	$12,7 \cdot 10^{-5}$
	Na_2Cl_2	$2,80 \cdot 10^{-7}$	$6,45 \cdot 10^{-6}$	$8,21 \cdot 10^{-5}$
	$NaAlCl_4$	$1,49 \cdot 10^{-1}$	$7,71 \cdot 10^{-1}$	$5,60 \cdot 10^{-1}$
	$AlCl_3$	$3,67 \cdot 10^{-1}$	$7,71 \cdot 10^{-1}$	1,42
	$lg K_p$	-6,630	-5,600	-4,930
Состав: 55,2 мол. % $AlCl_3$ — 44,8 мол. % $NaCl$				
$P_{экср}$	Общее над расплавом	$3,07 \cdot 10^{-1}$	$7,55 \cdot 10^{-1}$	1,57
Расчетное парциальное	$NaCl$	$4,07 \cdot 10^{-7}$	$10,05 \cdot 10^{-6}$	$1,34 \cdot 10^{-4}$
	Na_2Cl_2	$2,68 \cdot 10^{-7}$	$6,75 \cdot 10^{-6}$	$8,55 \cdot 10^{-4}$
	$NaAlCl_4$	$2,54 \cdot 10^{-1}$	$3,78 \cdot 10^{-1}$	$7,81 \cdot 10^{-1}$
	$AlCl_3$	$1,53 \cdot 10^{-1}$	$3,77 \cdot 10^{-1}$	$7,89 \cdot 10^{-1}$
	$lg K_p$	-6,569	-5,171	-4,068

ации [1—2]. По наклону и положению прямой на графике зависимости

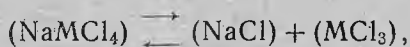
$$lg K_{дисс} = \varphi \left(\frac{1}{T} \right)$$

Таблица 6

Состав пара в системе FeCl₃—NaCl

Давление пара, атм.		Температура, °К		
		873	973	1073
Состав: 66,3 мол.% FeCl ₃ — 33,7 мол.% NaCl				
<i>P</i> _{экср}	Общее над расплавом	7,34 · 10 ⁻¹	18,1 · 10 ⁻¹	3,880
Расчетное парциальное	NaCl	2,34 · 10 ⁻⁷	3,43 · 10 ⁻⁶	6,93 · 10 ⁻⁵
	Na ₂ Cl ₂	0,73 · 10 ⁻⁷	2,13 · 10 ⁻⁶	3,24 · 10 ⁻⁵
	NaFeCl ₄	6,4 · 10 ⁻²	1,581 · 10 ⁻¹	3,38 · 10 ⁻¹
	FeCl ₃	6,7 · 10 ⁻¹	1,655	3,540
	lg <i>K_p</i>	-5,613	-4,140	-2,978
Состав: 52,6 мол.% FeCl ₃ — 47,4 мол.% NaCl				
<i>P</i> _{экср}	Общее над расплавом	8,90 · 10 ⁻²	3,54 · 10 ⁻¹	8,69 · 10 ⁻¹
Расчетное парциальное	NaCl	3,53 · 10 ⁻⁷	7,04 · 10 ⁻⁶	0,88 · 10 ⁻⁴
	Na ₂ Cl ₂	0,77 · 10 ⁻⁷	3,55 · 10 ⁻⁶	0,53 · 10 ⁻⁴
	NaFeCl ₄	4,99 · 10 ⁻²	1,98 · 10 ⁻¹	4,86 · 10 ⁻¹
	FeCl ₃	3,91 · 10 ⁻²	1,55 · 10 ⁻¹	4,86 · 10 ⁻¹
	lg <i>K_p</i>	-6,558	-5,260	-4,165
Состав: 41,8 мол.% FeCl ₃ № 58,2 мол.% NaCl				
<i>P</i> _{экср}	Общее над расплавом	4,24 · 10 ⁻²	1,69 · 10 ⁻¹	7,76 · 10 ⁻⁴
Расчетное парциальное	NaCl	3,57 · 10 ⁻⁷	8,21 · 10 ⁻⁶	1,02 · 10 ⁻⁴
	Na ₂ Cl ₂	1,72 · 10 ⁻⁷	4,86 · 10 ⁻⁶	7,20 · 10 ⁻⁵
	NaFeCl ₄	2,23 · 10 ⁻²	12,20 · 10 ⁻¹	5,56 · 10 ⁻¹
	FeCl ₃	2,01 · 10 ⁻²	6,00 · 10 ⁻²	2,14 · 10 ⁻¹
	lg <i>K_p</i>	-6,867	-5,377	-4,415

найлены значения изменения (ΔH^0_T) и энтропии (ΔS^0_T) процесса



приведенного в табл. 7.

Таблица 7

Термодинамические характеристики парообразных комплексных хлоридов

Равновесие (NaMCl ₄) ↔ (NaCl) + (MCl ₃)	Интервал температуры, °К	ΔH^0_T , ккал/г-моль	ΔS^0_T , э. е.
Al	873—1073	49,7 ± 2,0	28,9 ± 2,0
Fe	873—1073	51,6 ± 2,5	28,9 ± 2,0

Выводы

1. Двумя независимыми методами — газового насыщения и тензиметра с мембранным нуль-манометром — определено давление насыщенного пара чистых AlCl_3 и FeCl_3 . Полученные результаты хорошо согласуются с наиболее достоверными литературными данными.

2. Определены давление и брутто-состав пара в системах NaCl — FeCl_3 и NaCl — AlCl_3 . По экспериментальным данным вычислены молекулярный состав пара при разных температурах, значения констант равновесия диссоциации парообразных комплексных форм NaAlCl_4 и NaFeCl_4 и термодинамические характеристики этих процессов.

Литература

- [1] F. Wohler. Pogg. Ann., 11, 146 (1827). [2] R. Bunsen. Ann. Chim. Phys., 92, 648 (1854). [3] L. Neumann. Ber., 18, 2892 (1885). [4] E. Bond. Compt. Rend., 133, 869 (1901). [5] I. Kendall, E. Grittenden, H. Miller. J. Amer. Chem. Soc., 45, 969 (1923). [6] В. А. Плотников, В. С. Голинкер. ЖПХ, 1933, 1025. [7] В. А. Плотников, У. Н. Шварцман. Зап. Инст. Хем. АН УРСР, 3, 387 (1936). [8] L. Wasilewski, A. Kaizerowski, M. Dypkin. Prozeysyi. Ch., 18, 608 (1934). [9] Н. Н. Нарышкин. ЖФХ, 13, 5, 690 (1939). [10] У. Н. Шварцман. ЖФХ, 14, 253, (1940). [11] H. F. Johnstone, C. Weingartner, W. E. Winsche. J. Amer. Chem. Soc., 64, 241 (1942). [12] A. Ghretien, E. Lous. Compt. Rend., 217, 451 (1943). [13] H. Grothe, C. A. Piel. Z. Electrochem. u. Angw. Phys. Chem., 54, 210 (1950). [14] H. Grothe. Z. Electrochem., 54, 216 (1950). [15] И. С. Морозов, А. С. Симоныч. ЖНХ, 2, 1907 (1957). [16] И. С. Морозов, Д. Я. Топтыгин. ЖНХ, 2, 2129 (1957). [17] И. С. Морозов, Д. Я. Топтыгин. ЖНХ, 3, 1637 (1958). [18] Б. Г. Коршунов, А. М. Резник, И. С. Морозов. Тр. МХТИ, 7, 127 (1958). [19] E. W. Dewing. J. Amer. Chem. Soc., 77, 9, 26 (1959). [20] И. С. Морозов, Б. Г. Коршунов, А. С. Симоныч. ЖНХ, 1, 646 (1960). [21] Б. Г. Коршунов, И. С. Морозов, В. И. Ионов, М. А. Зорина. Изв. высш. уч. зав. Цвет. мет., 5, 67 (1960). [22] W. Fischer, A. L. Simon. Z. Anorg. Allg. Chem., 306, 1, 2, 1 (1960). [23] В. А. Ильичев, А. М. Владимирова. Титан и его сплавы. Вып. 5. М., 1961. [24] H. Shafer, I. H. Grafts. Compt. Rend., 106, 1764 (1887). [25] C. G. Maier. U. S. Bur. Mines, Tech., Paper, 360 (1925). [26] E. S. Stirnemann. Neues Ib. Mineralog. Geolog. Palant. Beilagebg., 52, A 334 (1925). [27] I. K. Jellinek, R. Koop. Z. Phys. Chem., 1929, 309, 305. [28] W. Fischer, R. Gewehr. Z. Anorg. Chem., 17, 209 (1932). [29] W. Fischer, R. Gewehr. Z. Anorg. Chem., 1, 205 (1932). [30] H. Shafer, E. Ohler. Z. Anorg. Allg. Chem., 206, 271 (1953). [31] Н. В. Галицкий. Исследования поведения хлоридов хрома при хлорировании титансодержащих шлаков. Дисс., 1961. [32] D. R. Stuil. Ind. Eng. Chem., 39, 540 (1947). [33] K. K. Kelley. Bull. U. S. Bur. Mines, 383 (1935). [34] K. K. Kelley. Bull. U. S. Bur. Mines, 746 (1949). [35] O. Kubaschewski, E. L. Evans. Metallurgical Thermochemistry. London—New-York, 1958. [36] L. Brewer, E. Backett. Chem. Rev., 61, 4, 425 (1961). [37] S. Datz, W. Smith, E. Taylor. J. Chem. Phys., 34, 558 (1961). [38] В. Н. Веденеев, Л. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев и др. Энергии разрыва химических связей, потенциалов ионизации и сродство к электрону. Справочник. М., 1962. [39] Л. В. Гурвич и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. 2. М., 1962.