

546
Б 90

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
Б С С Р

БЕЛОРУССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ.С.М.КИРОВА

546.3.03

На правах рукописи

БУРАЯ Ирина Трифионовна

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
СМЕШАННЫХ АССОЦИАТОВ В ПАРАХ ХЛОРИДОВ НЕКОТОРЫХ
МЕТАЛЛОВ

Специальность 02.00.01 - неорганическая химия

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Минск 1977

+

Работа выполнена в Белорусском технологическом институте им. С. М. Кирова на кафедре общей и неорганической химии.

Научный руководитель — профессор, доктор химических наук ПОЛЯЧЕНКО О. Г.

Научный консультант — профессор, доктор химических наук НОВИКОВ Г. И.

Официальные оппоненты: профессор, доктор химических наук РАМБИДИ Н. Г.

кандидат химических наук
ГАЛИЦКИЙ Н. В.

Ведущее предприятие — Белорусский ордена Трудового Красного Знамени государственный университет им. В. И. Ленина

Защита состоится "19" октября 1977 г. в 10 часов на заседании специализированного совета К-497/3 по присуждению ученой степени кандидата наук в Белорусском технологическом институте им. С. М. Кирова.

Адрес: 220630, Минск-50, ул. Свердлова, 13а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского технологического института им. С. М. Кирова.

Автореферат разослан "21" августа 1977 г.

Ученый секретарь специализированного совета
кандидат химических наук Дзюба Е. Д.

Актуальность темы. Среди всех классов неорганических соединений парообразные галогениды, в первую очередь, хлориды занимают особое положение как по относительно более высокой летучести и многообразию форм и свойств соединений, так и по широте и разнообразию практических применений - в металлургии редких металлов, в технологии полупроводниковых, жаростойких, оптических и других специальных материалов, в технологии ядерного горючего и т.д. При этом важнейшая роль в количественном описании высокотемпературных процессов с участием парообразных галогенидов принадлежит химической термодинамике.

К настоящему времени получены многочисленные экспериментальные термодинамические данные как для процессов полимеризации (в большинстве случаев - димеризации), так и для процессов комплексообразования (в основном - с галогенидами щелочных металлов) широкого круга парообразных галогенидов. Однако значительные экспериментальные трудности определения термодинамических характеристик парообразных галогенидов при высоких температурах приводят к тому, что экспериментальные данные в случае сложного состава пара, полученные разными авторами и различными методами, часто имеют большие расхождения. Кроме того, при их обработке иногда принимаются допущения, влияние которых на точность полученных результатов вообще неизвестно.

Что касается систем, не содержащих галогенидов щелочных металлов, то для них содержание комплексных молекул в паре обычно весьма невелико, экспериментальные исследования затруднены и количественные данные по их устойчивости почти полностью отсутствуют. Вместе с тем, эти системы в последние годы вызывают повышенный интерес исследователей как в связи с общими проблемами явления ассоциации в газах, так и вследствие расширения практического применения химических транспортных реакций.

Ц е л ь р а б о т ы. 1. Получить новые экспериментальные термодинамические данные по устойчивости смешанных димерных молекул в некоторых системах на основе хлоридов элементов III группы.

2. Рассмотреть закономерности в энтальпии и энтропии процессов диссоциации смешанных димерных молекул в случае систем, не содержащих хлоридов щелочных металлов.

3. Проверить на примере модельной системы справедливость некоторых предположений, используемых при расчетах состава пара по

4631 ар

тензиметрическим данным в системах на основе хлоридов щелочных металлов.

4. Выявить некоторые общие закономерности в термодинамике смешанных ассоциатов, образованных парообразными хлоридами, с целью получения оценок устойчивости широкого круга соединений.

Основные результаты и их научная новизна. I. Впервые проведено тензиметрическое исследование устойчивости смешанных димерных молекул в системах $\text{GaCl}_3\text{-ZnCl}_2$, $\text{AlCl}_3\text{-ZnCl}_2$, $\text{ZnCl}_2\text{-ZnCl}_2$, TlCl-ZnCl_2 , определены их термодинамические свойства.

2. Установлено, что для систем $\text{M}_2\text{Cl}_6\text{-M}'_2\text{Cl}_6$ ($\text{M, M}' - \text{Al, Ga, Zn, Fe}$) существует такой интервал температур и давлений, в пределах которого статический тензиметрический метод позволяет уверенно почувствовать по изменению общего давления образование в паре молекул $\text{MM}'\text{Cl}_6$. Показано, что величина этого изменения в общем случае проходит при определенной температуре через максимум.

3. Установлено, что в системах на основе трихлоридов алюминия, галлия, индия и железа содержание смешанных димерных молекул в паре может достигать десятков процентов. Для характеристики устойчивости этих молекул предложено приближенное термодинамическое уравнение.

4. Показано, что в случае смешанных димерных молекул, не содержащих хлоридов щелочных металлов, хорошо соблюдается правило близости к нулю энтропии диссоциации на простые димеры. Уточненное значение энтропии предложено использовать в качестве критерия правильности экспериментальных результатов.

5. Установлено, что в модельной системе TlCl-ZnCl_2 не выполняются допущения, которые часто принимаются при обработке экспериментальных тензиметрических данных для систем на основе хлоридов щелочных металлов.

Практическое значение. Полученные новые экспериментальные термодинамические данные для газообразных смешанных ассоциатов позволили вскрыть некоторые закономерности в устойчивости подобных соединений и разработать методы оценки свойств еще не изученных соединений. Подобные оценки представляют интерес для более целенаправленного выбора объектов дальней-

ших термодинамических, структурных и спектроскопических исследований, для учета роли этих ассоциатов в ряде высокотемпературных технологических процессов. Полученные в работе термодинамические характеристики смешанных димерных молекул могут быть использованы для расчета равновесия химических процессов, связанных с глубокой очисткой хлоридов дистилляцией, получением полупроводниковых материалов на основе элементов III группы, выращиванием различных монокристаллов методами химического транспорта через газовую фазу.

Публикации и апробация работ. Основные результаты работы изложены в пяти научных статьях. По материалам диссертации сделаны доклады на научно-технических конференциях БТИ им. С. М. Кирова в 1974-1976 гг. и на Всесоюзном семинаре по изучению строения и определению молекулярных постоянных простых комплексных соединений в газовой фазе (Москва, 1976).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и приложения. В первой главе рассмотрены основные физико-химические методы исследования и способы расчета состава пара в бинарных галогенидных системах с химическим взаимодействием компонентов в паре. Проанализированы имеющиеся термодинамические данные по устойчивости газообразных комплексов и сформулированы основные задачи исследования. Во второй главе описана методика эксперимента и изложены способы математической и термодинамической обработки результатов тензиметрических измерений. В третьей главе приведены экспериментальные результаты исследования смешанных ассоциатов в системах на основе хлоридов Al, Ga, In, Tl, Zn. В четвертой главе даны результаты исследования давления и состава насыщенного пара в модельной системе $TlCl-ZnCl_2$. В пятой главе приведены результаты расчетов термодинамических характеристик изученных соединений, рассмотрены закономерности в устойчивости смешанных ассоциатов в парах галогенидов металлов и приведены результаты оценок устойчивости в некоторых еще не изученных системах.

Объем диссертации составляет 213 страниц машинописного текста, из которых 109 страниц занимают 33 таблицы, 32 рисунка, список литературы (212 наименований) и приложение.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве основного экспериментального метода в работе был использован статический метод с кварцевым мембранным нуль-манометром. Этот метод, позволяющий проводить достаточно точные измерения в широком интервале температур вплоть до 1000°C , позволяет надежно установить образование в паре ассоциатов даже при их небольшом содержании (10–15%).

Давление (до 2 атм) измерялось ртутным чашечным манометром (точность отсчета $\pm 0,2$ мм рт.ст.), температура — с помощью Pt/Pt/Rh (10%)-термопары (с точностью отсчета $\pm 0,5^{\circ}$). При измерении давления насыщенного пара для устранения температурного градиента по высоте мембранной камеры, приводящего к конденсации вещества на мембране и ее деформации, в верхней части чехла нуль-манометра монтировали дополнительный нагреватель.

Применение статического метода для измерения давления пара вызывает, с одной стороны, необходимость работы с небольшими навесками веществ, с другой — предъявляет жесткие требования к их чистоте. Поэтому особое внимание в работе было уделено приготовлению исходных составов в изучаемых системах. Синтез исходных веществ осуществляли непосредственно в мембранной камере нуль-манометра из навесок металлов и хлора высокой чистоты. Навески металлов составляли несколько миллиграммов и определялись с точностью $\pm 0,02$ мг, объем мембранной камеры (5–15 мл) — с точностью $\pm 0,02$ мл. Определение содержания окислов в исходных металлах осуществлялось гравиметрическим методом после полной отгонки хлоридов, образовавшихся при хлорировании достаточно больших навесок алюминия, галлия и индия; оно не превышало 0,1–0,2%. При изучении систем на основе хлорида таллия использовались образцы монокристаллов TlCl .

При исследовании давления насыщенного пара в системе $\text{TlCl}-\text{ZnCl}_2$ для поддержания постоянства состава расплава использовали достаточно большие навески исходных веществ. Определенная навеска TlCl перегонялась в мембранную камеру; необходимое количество ZnCl_2 синтезировалось из навески металла и хлора.

Для определения состава насыщенного пара в системе $\text{TlCl}-\text{ZnCl}_2$ проводился химический анализ возгонов на содержание таллия и индия; для термодинамических расчетов использовалось среднее значение из двух опытов. Сбор возгонов осуществлялся методом га-

зового насыщения путем пропускания сухого аргона (30-50 мл/мин) над расплавом заданного состава. Возгоны собирались над расплавами тех же составов, для которых измерялось давление насыщенного пара (17,5; 30; 40; 50; 55; 60 мол.% $ZnCl_2$) при двух температурах - 500 и 600°C. Количество возгона (10-70 мг при общей навеске расплава 4-6 г) подбиралось таким, чтобы состав расплава практически не менялся. Анализ возгонов проводился путем комплексонометрического титрования индия и таллия по специально разработанной методике. Контрольные опыты показали, что эта методика позволяет проводить определение каждого элемента с точностью 0,5-1% как при соизмеримых количествах таллия и индия, так и при десятикратном избытке одного из компонентов.

Для расчета состава пара по тензиметрическим данным составлялись системы из пяти уравнений, связывающих экспериментально определенные величины (P, T, V , навески металлов, состав возгонов) с парциальными давлениями молекулярных форм. Эти уравнения решались с использованием ЭЦВМ "Промінь-М" и "Минск-22" по специально разработанным программам.

На основании полученных результатов о молекулярном составе пара рассчитывались константы равновесия реакций диссоциации газообразных комплексов и их термодинамические характеристики. Полученные тензиметрические данные обрабатывались методом наименьших квадратов, определялся коридор ошибок и случайные погрешности термодинамических характеристик для доверительной вероятности 95%.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В области ненасыщенного пара в системах $GaCl_3 - ZnCl_2$, $AlCl_3 - ZnCl_2$, $ZnCl_2 - ZnCl_2$, $TiCl_4 - ZnCl_2$ наблюдаются значительные отклонения от теоретической линии газового расширения, рассчитанной в предположении отсутствия взаимодействия между газообразными хлоридами. Поэтому расчет состава пара в системах $MCl_n - M'Cl_m$ проводился с учетом существования в паре, помимо мономерных и простых димерных молекул, газообразных комплексов типа $MM'Cl_{n+m}$. Это предположение в ряде случаев основывалось на имеющихся прямых масс-спектрометрических данных, в других - на аналогии с некоторыми известными комплексными молекулами.

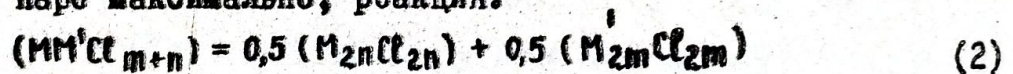
Расшифровка состава пара, содержащего 5 основных молекулярных форм, проводилась путем совместного решения систем из пяти уравнений, включающих искомые парциальные давления:

$$\left\{ \begin{array}{l} P_{\text{общ}} = P_{MCl_n} + P_{M_2Cl_{2n}} + P_{M'Cl_m} + P_{M'_2Cl_{2m}} + P_K \\ K_p^I = \frac{P_{MCl_n}^2}{P_{M_2Cl_{2n}}} \\ K_p^{II} = \frac{P_{M'Cl_m}^2}{P_{M'_2Cl_{2m}}} \\ P_{MCl_n}^0 = \frac{m_M \cdot R \cdot T}{A_M \cdot V} = P_{MCl_n} + 2P_{M_2Cl_{2n}} + P_K \\ P_{M'Cl_m}^0 = \frac{m_{M'} \cdot R \cdot T}{A_{M'} \cdot V} = P_{M'Cl_m} + 2P_{M'_2Cl_{2m}} + P_K \end{array} \right. \quad (I)$$

Здесь $P_{\text{общ}}$ — измеренное общее давление при температуре T ; K_p^I , K_p^{II} — известные константы диссоциации димерных молекул; P_{MCl_n} , $P_{M'Cl_m}$, $P_{M_2Cl_{2n}}$, $P_{M'_2Cl_{2m}}$ — парциальные давления мономерных, димерных и комплексных молекул; A_M , $A_{M'}$ — атомные веса металлов; V — объем мембранной камеры. Два последние равенства — уравнения материального баланса.

Расчеты состава пара в исследуемых системах показали, что содержание смешанных ассоциатов в системах $GaCl_3 - ZnCl_2$ и $AlCl_3 - ZnCl_2$ достаточно велико и составляет соответственно 10-20 и 20-40%.

Возможность тензиметрического изучения устойчивости смешанных димерных молекул $MM'Cl_6$ требует специального пояснения, так как при сравнительно низких температурах, когда содержание этих молекул в паре максимально, реакция:



изомолярна и не может быть изучена статическим тензиметрическим методом. При высоких температурах, когда простые димерные молекулы в основном исчезают и реакции типа I,2 (табл.2) должны приводить к уменьшению давления в системе, содержание молекул $MM'Cl_6$ оказывается совсем незначительным. Нами показано, что в системах $M_2Cl_6 - M'_2Cl_6$ существует такой интервал температур, в пределах которого статический тензиметрический метод все же позволяет уверенно почувствовать образование молекул $MM'Cl_6$ по изменению общего давления в системе. Однако наблюдаемое понижение давления

(ΔP) существенно меньше парциального давления этих молекул. Кроме того, величина ΔP в общем случае при определенной температуре проходит через максимум, поэтому для экспериментального тензиметрического изучения подобных систем желательно иметь возможность предварительной оценки устойчивости смешанных молекул.

Содержание смешанных димеров в системах $ZnCl_2-ZnCl_2$ и $TlCl-ZnCl_2$ оказалось сравнительно небольшим (до 10-15%). Ранее при тензиметрическом изучении системы $ZnCl_2-GaCl_3$ образование смешанных димеров в паре установлено не было, что связано с меньшей устойчивостью димерных молекул Ga_2Cl_6 по сравнению с Zn_2Cl_6 .

При обработке экспериментальных результатов для системы $TlCl-ZnCl_2$ была сделана попытка определить форму ассоциатов непосредственно по тензиметрическим данным. С этой целью было поставлено 7 опытов с различающимся общим давлением и соотношением $TlCl:ZnCl_2$. Расчеты проводились по нескольким вариантам в предположении существования в паре ассоциатов типа $xTlCl-yZnCl_2$ ($x, y = 1-3$). В качестве наиболее вероятной схемы процессов в насыщенном паре принималась та, которая должна была обеспечить независимость константы равновесия от условий проведения опытов. Результаты расчетов показали, что имеющиеся систематические ошибки в определении навесок веществ и объема мембранной камеры приводят к заметному расхождению результатов по любой из выбранных схем и что наиболее вероятным является образование $TlCl \cdot ZnCl_2$.

Проведенные расчеты показали, что выбор типа происходящего процесса по тензиметрическим данным является при существующем уровне экспериментальной техники высокотемпературных тензиметрических исследований очень сложной задачей. Ее решение требует постановки значительного количества опытов в сильно различающихся условиях и дальнейшего усовершенствования методики эксперимента.

Полученные результаты были использованы для расчета констант равновесия (табл. 1) и термодинамических характеристик процессов диссоциации газообразных комплексов на мономерные и димерные молекулы (табл. 2), а также их стандартных термодинамических характеристик (табл. 3).

Таблица I

Константы равновесия процессов диссоциации
изученных парообразных соединений

Процесс	Температурный интервал, K [°]	$\lg K_p (\text{мм рт.ст.}) = A - \frac{B}{T} - C \lg T$		
		A	B	C [*]
1. $(\text{GaZnCl}_6) \rightleftharpoons (\text{GaCl}_3) + (\text{ZnCl}_2)$	740-1140	$16,25 \pm 0,28$	6130 ± 230	2,013
2. $(\text{AlZnCl}_6) \rightleftharpoons (\text{AlCl}_3) + (\text{ZnCl}_2)$	745-1171	$16,19 \pm 0,36$	6840 ± 330	2,013
3. $(\text{ZnZnCl}_5) \rightleftharpoons (\text{ZnCl}_2) + (\text{ZnCl}_2)$	945-1245	$7,87 \pm 0,31$	4770 ± 280	-
4. $(\text{TeZnCl}_3) \rightleftharpoons (\text{TeCl}_4) + (\text{ZnCl}_2)$	1103-1294	$8,70 \pm 0,20$	6450 ± 220	-

*В двух последних уравнениях ΔC_p принималось равным нулю из-за отсутствия точных данных о температурной зависимости константы димеризации ZnCl_2 .

Полученные результаты свидетельствуют о том, что для систем, не содержащих галогенидов щелочных металлов, правило постоянства энтропии реакций типа (2) соблюдается с весьма высокой точностью. Усредненное значение -1 ± 1 э.е. было использовано для уточнения полученных термодинамических характеристик (табл.2). Это правило может широко использоваться как для оценок отсутствующих величин, так и в качестве критерия надежности экспериментальных данных.

Энтальпия реакции типа (2) для систем, не содержащих хлоридов одновалентных металлов, также оказывается практически одинаковой и равной $1 \pm 0,5$ ккал/моль. Поэтому устойчивость смешанных димерных молекул в подобных системах может быть описана единым приближенным уравнением:

$$\lg K_p (2) = -0,22 - \frac{220}{T} . \quad (3)$$

Это уравнение позволяет получить необходимую информацию о том интервале температур, в котором тензиметрический метод исследования дает наиболее надежные сведения об изучаемых процессах.

Таблица 2

Термодинамические характеристики
процессов диссоциации изученных парообразных
соединений

Процесс	ΔH_{1000}° , ккал/моль	ΔS_{1000}° , э.е.
1. $(GaJnCl_6) \rightleftharpoons (GaCl_3) + (JnCl_3)$	$24,1 \pm 1,2$ $23,9 \pm 1,2^*$	$29,5 \pm 1,4$ $29,2 \pm 1,4^*$
2. $(AlJnCl_6) \rightleftharpoons (AlCl_3) + (JnCl_3)$	$27,2 \pm 1,5$ $28,9 \pm 1,2^*$	$29,3 \pm 1,7$ $31,3 \pm 1,3^*$
3. $(ZnJnCl_5) \rightleftharpoons (ZnCl_2) + (JnCl_3)$	$22,5 \pm 1,5$ $26,2 \pm 1,2^*$	$23,5 \pm 1,4$ $26,5 \pm 1,4^*$
4. $(TeZnCl_3) \rightleftharpoons (TeCl_2) + (ZnCl_2)$	$29,9 \pm 1,1$ $28,2 \pm 1,1^*$	$27,0 \pm 1,0$ $25,6 \pm 1,7^*$
5. $(GaJnCl_6) \rightleftharpoons 0,5(Ga_2Cl_6) + 0,5(Jn_2Cl_6)$	$0,7 \pm 1,5$ $0,5 \pm 1,5^*$	$-0,7 \pm 1,9$ +
6. $(AlJnCl_6) \rightleftharpoons 0,5(Al_2Cl_6) + 0,5(Jn_2Cl_6)$	$-0,9 \pm 1,7$ $0,6 - 1,4^*$	$-3,0 \pm 2,0$
7. $(ZnJnCl_5) \rightleftharpoons 0,5(Zn_2Cl_4) + 0,5(Jn_2Cl_6)$	$-2,5 \pm 1,9$ $1,2 \pm 1,6^*$	$-4,0 \pm 1,8$
8. $(TeZnCl_3) \rightleftharpoons 0,5(Te_2Cl_2) + 0,5(Zn_2Cl_4)$	$5,6 \pm 1,8$ $3,9 \pm 1,0^*$	$0,4 \pm 1,7$

* Более вероятные величины, полученные при использовании усредненного значения $\Delta S^{\circ}(2) = -1 \pm 1$ э.е.

Расчеты состава пара с использованием уравнения (3) показали, что при температурах 700–900°C содержание смешанных димеров в системах $MCl_3 - M'Cl_3$ (M, M' – Al, Ga, Jn, Fe) может достигать десятков процентов, и они играют заметную роль в химии этих хлоридов.

Энтальпия реакции (2) с участием хлорида одновалентного TI существенно отличается от нуля. Аналогичная картина наблюдается и в изученных ранее системах на основе монохлоридов Ga, Jn, TI, а также хлоридов щелочных металлов. Образование смешанных ассоциатов в подобных системах сопровождается, по-видимому, более сильной поляризацией исходных молекул. В результате этого происходит некоторое обособление "анионной" группировки, т.е. эти смешанные димеры приобретают характер комплексных соединений.

Таблица 3

Стандартные термодинамические характеристики изученных парообразных соединений

Соединение	$\Delta H_f^{\circ}, 298,$ ккал/моль	S_{298}° э.е.
$GaJnCl_6$	$-220,7 \pm 3,9$	$125,5 \pm 2,4$
$AlJnCl_6$	$-196,5 \pm 3,4$	$120,7 \pm 2,9$
$ZnJnCl_5$	$-180,3 \pm 3,6$	$117,1 \pm 3,1$
$TlZnCl_3$	$-107,1 \pm 3,2$	$101,7 \pm 3,2$

Возможность оценки устойчивости смешанных ассоциатов на основе хлоридов одновалентных металлов рассмотрена в последнем разделе диссертации. Решение этой задачи потребовало предварительной оценки надежности имеющихся многочисленных тензиметрических данных для систем на основе хлоридов щелочных металлов. В частности, отсутствуют какие-либо экспериментальные сведения о возможной неточности широко используемого предположения о том, что давление менее летучего компонента отклоняется от закона Рауля в той же степени, что и общее давление. Поэтому нами проведена проверка корректности этого допущения на примере модельной системы $TlCl-JnCl_3$. Она является в настоящее время единственной системой такого типа, для которой тензиметрическим методом надежно определены константы димеризации не только димерных молекул Tl_2Cl_2 и Jn_2Cl_6 , но и комплексных молекул $TlJnCl_4$. Изме-

ря давление насыщенного пара над расплавами определенных составов и проводя, как это делается в случае систем на основе хлоридов щелочных металлов, химический анализ состава возгонов, можно рассчитать все необходимые характеристики насыщенного пара - парциальные давления $TiCl_3$, Ti_2Cl_5 , $ZnCl_2$, Zn_2Cl_6 , $TiZnCl_4$ и их зависимость от состава расплава.

Измерения давления насыщенного пара проводились над расплавами с различным содержанием компонентов (17,5; 30,0; 40,1; 49,1; 55,0 и 60,0 мол.% $ZnCl_2$). В области составов, более богатых $TiCl_3$ (0-40 мол.% $ZnCl_2$), общее давление сравнительно слабо зависит от состава и вблизи 27-30 мол.% $ZnCl_2$ наблюдается минимум давления. При дальнейшем увеличении содержания $ZnCl_2$ давление пара быстро возрастает; измерения были ограничены составом 60 мол.% $ZnCl_2$ в связи с высокой летучестью последнего. Полученные результаты были представлены в виде эмпирических интерполяционных уравнений (табл.4):

$$\lg P (\text{мм рт.ст.}) = a + b x + c x^2, \quad (4)$$

где $x = \frac{1000}{T}$.

Таблица 4

Коэффициенты уравнений (4) температурной зависимости давления насыщенного пара в системе $TiCl_3-ZnCl_2$

Состав расплава, мол.% $ZnCl_2$	a	b	c	Температурный интервал, К
17,5	-5,4001	19,3408	-11,5932	852-1090
30,0	5,4870	-0,6202	- 2,4934	785-1090
40,1	7,6007	-4,7562	- 0,4266	801-60
49,1	5,9668	-1,8787	- 1,4668	810-1053
55,0	6,7039	-4,0122	0,15636	707-1004
60,0	4,5202	-0,3846	- 1,1498	715-953

Значения коэффициентов a, b, c (табл. 4) определялись из экспериментальных данных методом наименьших квадратов с использованием ЭЦВМ "Минск-22".

Расчет молекулярного состава насыщенного пара проводился путем решения системы уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} P_{\text{общ}} = P_{\text{TlCl}} + P_{\text{Tl}_2\text{Cl}_2} + P_{\text{ZnCl}_2} + P_{\text{Zn}_2\text{Cl}_4} + P_{\text{TlZnCl}_4} \\ K_1 = \frac{P_{\text{TlCl}}^2}{P_{\text{Tl}_2\text{Cl}_2}} \\ K_2 = \frac{P_{\text{ZnCl}_2}^2}{P_{\text{Zn}_2\text{Cl}_4}} \\ K_3 = \frac{P_{\text{TlCl}} \cdot P_{\text{ZnCl}_2}}{P_{\text{TlZnCl}_4}} \\ N = \frac{n_{\text{Tl}}}{n_{\text{Zn}}} = \frac{P_{\text{TlCl}} + 2P_{\text{Tl}_2\text{Cl}_2} + P_{\text{TlZnCl}_4}}{P_{\text{ZnCl}_2}} \end{array} \right. \quad (5)$$

Здесь $P_{\text{общ}}$ - измеренное давление насыщенного пара при температуре T ; K_1, K_2, K_3 - известные константы диссоциации соединений Tl_2Cl_2 , Zn_2Cl_4 , TlZnCl_4 соответственно; N - отношение аналитического числа грамм-атомов Tl и Zn в паре.

Результаты расчета свидетельствуют о высокой устойчивости молекул TlZnCl_4 в насыщенном паре (например, для состава расплава 50 мол.% степень диссоциации TlZnCl_4 при температуре 500°C и давлении 12,1 мм рт.ст. составляет всего 7%).

Полученные нами данные по составу насыщенного пара в системе $\text{TlCl}-\text{ZnCl}_2$ показали, что отклонения в отклонении от закона Рауля общего давления и парциального давления труднолетучего компонента (TlCl) достигают 20-50-кратных значений. Возникающие в результате этого погрешности в определении энтальпии комплексообразования (при условии правильно заданной энтропии) могут достигать $\pm 5-10$ ккал/моль.

Поэтому в настоящее время оказывается возможным выявление лишь самых общих закономерностей в энтальпии диссоциации газообразных комплексов на основе хлоридов одновалентных металлов. Нами рассмотрены два типа корреляционных соотношений для подобных систем, основывающихся на сопоставлении энтальпии диссоциации газообразных комплексов на мономерные молекулы (ΔH_{K}^0) и эн-

тальпии диссоциации димерных молекул (ΔH_D^0) или сублимации исходных хлоридов в виде мономерных молекул (ΔH_S^0):

$$\Delta H_K^0 \text{ на } 1000 = (1,34 \pm 0,36) \cdot \frac{\Delta H_{D,1000}^0 + \Delta H_{D,2,1000}^0}{2} \quad (6)$$

$$\Delta H_K^0 \text{ на } 1000 = (1,03 \pm 0,26) \cdot \frac{\Delta H_{S1,298}^0 + \Delta H_{S2,298}^0}{2} \quad (7)$$

Наблюдаемая взаимосвязь позволяет проводить оценку ΔH_K^0 для еще не изученных систем, причем для большинства систем погрешность такой оценки не будет выходить, с вероятностью 95%, за пределы ± 5 –10 ккал/моль. Следовательно, точность таких оценок находится на уровне точности многих имеющихся в настоящее время экспериментальных результатов.

Необходимо отметить, что уравнение (6) справедливо лишь для хлоридных систем, а уравнение (7) имеет более общий характер и описывает практически все известные галогенидные комплексы.

Полученные корреляционные соотношения (6) и (7) были использованы для расчета состава пара еще не изученных хлоридных систем, для некоторых из них (CsSeCl_4 , TlSeCl_4 , TlAlCl_4 , JnSnCl_5 и др.) результаты расчетов свидетельствуют о возможности образования в паре достаточно устойчивых двойных соединений.

ИТОГИ РАБОТЫ

1. Статическим методом с кварцевым мембранным нуль-манометром измерено в области температур до 1000°C и давлений до 2 атм давление ненасыщенного пара в системах GaCl_3 – JnCl_3 , AlCl_3 – JnCl_3 , ZnCl_2 – ZnCl_3 , TlCl – ZnCl_2 . Показано, что для систем M_2Cl_6 – $\text{M}'_2\text{Cl}_6$ (M, M' – Al, Ga, Jn, Fe) существует такой интервал температур и давлений, в пределах которого статический тензиметрический метод позволяет уверенно почувствовать по изменению общего давления образование в паре молекул $\text{MM}'\text{Cl}_6$. Величина этого изменения в общем случае проходит при определенной температуре через максимум.

2. По экспериментальным тензиметрическим данным рассчитаны с использованием ЭЦВМ "Минск-22" и "Промінь-М" парциальные давления мономерных, димерных и смешанных димерных молекул в изу-

ченных системах. Определена температурная зависимость констант диссоциации смешанных димерных молекул GaZnCl_6 , AlZnCl_6 , ZnZnCl_5 , TlZnCl_3 на простые формы. Рассчитаны термодинамические характеристики этих процессов.

3. С использованием ЭЦВМ "Промінь-М" исследована на примере системы $\text{TlCl}-\text{ZnCl}_2$ возможность определения по тензметрическим данным состава парообразного комплексного соединения. Показано, что при невысоком содержании этих молекул в паре эта задача требует постановки большого числа опытов в сильно различающихся условиях и при существующем уровне точности высокотемпературных тензметрических измерений решается с большим трудом.

4. Показано, что для систем, не содержащих галогенидов щелочных металлов, правило постоянства энтропии диссоциации смешанных димерных молекул на простые димерные соблюдается с весьма высокой точностью. Усредненное значение -1 ± 1 э.е. может использоваться в качестве критерия правильности экспериментальных результатов.

5. По экспериментальным данным определена стандартная энтропия образования и энтропия смешанных димерных молекул GaZnCl_6 , AlZnCl_6 , ZnZnCl_5 , TlZnCl_3 .

6. С использованием статического метода и метода потока измерена температурная зависимость давления и состав насыщенного пара в системе $\text{TlCl}-\text{ZnCl}_2$ над смесями, содержащими 17,5; 30; 40; 50; 55; 60 мол.% ZnCl_2 . Построены изотермы (500 и 600°C) давление пара - состав пара - состав расплава. Установлено, что в этой системе вблизи TlCl образуется азеотроп с максимумом температуры кипения.

7. На ЭЦВМ "Минск-22" рассчитаны парциальные давления TlCl , Tl_2Cl_2 , ZnCl_2 , Zn_2Cl_6 и TlZnCl_4 в насыщенном паре над изученными составами. Установлено, что соединение TlZnCl_4 в равновесных условиях переходит в пар почти без разложения, что подтверждает результаты электронографического исследования его структуры.

8. Установлено, что в системе $\text{TlCl}-\text{ZnCl}_2$ отклонение парциального давления труднолетучего компонента (TlCl) от закона Рауля не соответствует отклонению от того же закона, наблюдаемому для общего давления. Показано, что использование этого

допущения при обработке экспериментальных данных для систем на основе хлоридов щелочных металлов может приводить к погрешностям в энтальпии диссоциации комплексных молекул порядка 5—10 ккал/моль.

9. Установлено существование корреляционных соотношений между энтальпией диссоциации смешанных димерных (комплексных) молекул, с одной стороны, и энтальпией диссоциации простых димерных или энтальпией сублимации мономерных молекул галогенидов — с другой. Эти соотношения использованы для оценки устойчивости смешанных димерных молекул в некоторых еще не изученных системах галогенидов.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Буряя И.Т., Поляченко О.Г., Новиков Г.И. Образование и устойчивость смешанных димерных молекул. — "Х.физ.химии", 1974, т.48, №6, с.1609—1610.

2. Буряя И.Т., Поляченко О.Г., Комшилова О.Н., Новиков Г.И. Тензиметрическое исследование парофазной системы $TlCl-2ZnCl_2$. — "Х.физ.химии", 1975, т.49, №5, с.1349.

3. Буряя И.Т., Поляченко О.Г., Новиков Г.И. Тензиметрическое изучение систем на основе трихлоридов алюминия, галлия и индия. — "Весті АН БССР. Сер. хім. н.", 1975, №5, с.53—57.

4. Буряя И.Т., Поляченко О.Г., Комшилова О.Н., Новиков Г.И. Тензиметрическое исследование давления и состава насыщенного пара в системе $TlCl-ZnCl_2$. — "Х.физ.химии", 1976, т.50, вып.9, с.2441.

5. Буряя И.Т., Поляченко О.Г., Комшилова О.Н., Новиков Г.И. Тензиметрическое определение состава пара и термодинамических свойств парообразного двойного соединения в системе $ZnCl_3-ZnCl_2$. — "Изв. вузов. Химия и химич. технол.", 1976, т.19, вып.11, с.1797.

Бурая Ирина Трифоновна

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННЫХ АССОЦИАТОВ
В ПАРАХ ХЛОРИДОВ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ

АТ 13165 Подписано в печать 27.УІ. 1977 г.

Формат бумаги 60x80/16. Усл.-печ.л. 0,9. Уч.-изд. л. 1.

Тираж 100 экз. Заказ 496.

Бесплатно.

Отпечатано на реталпринте БТИ им. С.М.Кирова. Минск,

Свердлова, 13 .