

Термодинамика комплексных соединений в расплавах солевых систем / Марков Б. Ф. — Киев : Наук. думка, 1988 — 80 с. ISBN 5-12-000222-6

В монографии рассматривается метод определения структуры расплава как набора структурных элементов (форм) и термодинамических свойств образующихся из компонентов комплексных соединений в бинарных асимметричных по валентностям металлов солевых системах с общим анионом. Изложена схема расчетного метода, и приведены результаты исследований по определению структуры расплава бинарных солевых систем с использованием известных термодинамических свойств систем. Дан вывод уравнений, по которым вычислялось содержание всех структурных элементов расплава и оценивались термодинамические свойства комплексных соединений.

Для исследователей в области физической химии расплавленных солей.

Ил. 37. Табл. 16. Библиогр.: 104 назв. (с. 76—80).

Ответственный редактор А. В. Городыцкий

Рецензенты: В. Д. Присяжный, Л. И. Бударин

Редакция химической литературы

Монография

Борис Федорович Марков

ТЕРМОДИНАМИКА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РАСПЛАВАХ СОЛЕВЫХ СИСТЕМ

Утверждено к печати ученым советом Института общей и неорганической химии АН УССР

Редактор Э. Е. Гриценко. Оформление художника Ю. В. Бойченко. Художественный редактор Р. А. Сергеев. Технический редактор Р. Р. Боднер. Корректоры Э. В. Ткаля, С. Е. Ноткина

ИБ № 9298

Сдано в набор 06.05.87. Подп. в печ. 16.09.87. БФ 25125. Формат 60×90/16. Бум. тип. № 1. Лит. гарн. Выс. печ. Усл. печ. л. 5,0. Усл. кр.-отг. 5,5. Уч.-изд. л. 5,57. Тираж 1000 экз. Заказ 4212. Цена 1 р. 10 к.

Издательство «Наукова думка», 252601 Киев 4, ул. Репина, 3.

Отпечатано с матриц Головного предприятия республиканского производственного объединения «Полиграфкига», 252057, Киев, ул. Довженко, 3 в областной книжной типографии, 294000, Львов, ул. Стефаника, 11.

М 1805000000-008
M221(04)-88 КУ-2-157-88

ISBN 5-12-000222-6

© Издательство «Наукова думка», 1988

Исследование различных физико-химических свойств и строения расплавов солевых систем является необходимым условием эффективного применения в различных отраслях промышленности, особенно при получении металлов электролизом расплавленных солей. В настоящее время хотя и получено много сведений о свойствах расплавленных солей и их смесей, все же природа этого особого класса жидкостей далеко не выяснена.

Обширные сведения по фазовому термическому анализу солевых систем во многих случаях свидетельствуют о сильном взаимодействии солей, которое выражается в образовании конгруэнтно плавящихся комплексных соединений. Вполне вероятно наличие этих соединений и в расплавах, о чем имеются для многих солевых систем косвенные доказательства.

Термодинамические свойства комплексных соединений в солевых расплавах не могут быть экспериментально определены известными классическими методами, применяемыми для некоторых индивидуальных расплавленных солей. Для расплавов ряда солевых систем, особенно бинарных, имеются весьма достоверные сведения об интегральных и парциальных термодинамических свойствах, полученных экспериментально. Эти данные показывают резкое отклонение от эталона идеальных растворов, свидетельствуют о химическом взаимодействии между компонентами системы. Эти отклонения, выраженные в виде избыточных термодинамических функций, являющиеся сложными величинами и непосредственно не могут быть использованы для установления состава и оценки термодинамических свойств комплексных соединений, имеющих в расплаве. Наиболее перспективный вариант решения вопроса о структуре солевого расплава как набора структурных элементов в сочетании модельных представлений с интегральными и парциальными термодинамическими свойствами системы, полученными из эксперимента. В таком направлении канадские исследователи разработали два варианта расчета энтальпии смешения солей в бинарных асимметричных по валентности металлов системах, используя экспериментальные данные по энтальпии смешения в сочетании с моделью, в которой предусматривалось наличие единственного комплексного соединения. В итоге сложных расчетов была получена удовлетворительная согласованность расчетных и опытных значений энтальпии смешения (точнее «параметра взаимодействия»). Однако для расплавов с высоким содержанием компонента-комплексобразователя расхождение оказалось существенным. Несомненно, это расхождение связано с учетом в модели других комплексных соединений, вероятно имеющих в расплавах.

В настоящей работе рассматривается разработанный метод расчета концентрации всех структурных элементов расплава систем и термодинамических свойств выявленных комплексных соединений для бинарных асимметричных солевых систем с общим анионом. Расчет основан на использовании надежных экспериментальных термодинамических данных для систем: интегральной свободной энергии Гиббса, энтальпии и энтропии образования расплава из компонентов и парциальной энергии Гиббса компонента-комплексобразователя во всем диапазоне состава.

При расчетах приняты следующие условия:

1. В соответствии с теорией идеальных ассоциированных растворов при любом исходном составе равновесная смесь структурных элементов представляет идеальный

раствор. Молярная доля любого структурного элемента определяется отношением количества его молей к сумме молей всех структурных элементов.

2. Молярная доля компонента-комплексобразователя, не связанного в комплексные соединения, определяет его парциальную свободную энергию переноса, которая известна из опыта. Следовательно, она должна быть равна термодинамической активности.

3. Проверке подлежат несколько вероятных структурных моделей, включающие два различных комплексных соединения.

Достоверной принимается та модель, для которой соблюдается условие 2, т. е. рассчитанная молярная доля свободного не связанного в комплексы компонента-комплексобразователя близко совпадает с его термодинамической активностью.

4. При подборе моделей, подлежащих проверке, руководствовались косвенными доказательствами наличия комплексных соединений в расплаве, для чего рассматривалась концентрационная зависимость термодинамических свойств систем и различных физико-химических свойств, включая термический анализ.

Таким образом, модель расплава солевой системы не привносилась извне, а выводилась из опытных данных о термодинамических свойствах системы.

Проверка метода произведена на одиннадцати бинарных асимметричных солевых системах из хлоридов кобальта, свинца, марганца, магния, цинка и хлоридов натрия, калия и цезия, для которых имелись надежные данные о термодинамических свойствах. В итоге получена термодинамическая информация о структуре расплава такого типа систем, оценены термодинамические свойства комплексных соединений: свободная энергия Гиббса, энтальпия и энтропия образования из компонентов системы.

Предпринята попытка распространить данный метод расчета на бинарные симметричные системы с общим анионом. Поскольку для симметричных солевых систем не типично образование комплексных соединений, ограничились только расчетами для двух систем.

Можно надеяться, что публикация книги будет способствовать развитию исследований в этом направлении, поиску новых вариантов определению структуры и термодинамических свойств комплексных соединений расплавов солевых систем.

Академик АН УССР

А. В. Городыский

Глава I

ВВЕДЕНИЕ В ТЕРМОДИНАМИКУ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РАСПЛАВАХ СОЛЕВЫХ СИСТЕМ

Применение избыточных парциальных и интегральных термодинамических функций в термодинамике растворов, образованных расплавленными солями, позволило количественно охарактеризовать отклонение систем от эталона идеальных растворов. Такой прием обработки и выражения результатов термодинамических исследований значительно облегчил интерпретацию результатов эксперимента.

Большие отрицательные величины интегральных избыточных термодинамических свойств расплавов бинарных солевых систем, таких, как энтальпия смешения и избыточная свободная энергия Гиббса, свидетельствуют о происходящем в расплаве химическом взаимодействии компонентов, которое выражается в образовании комплексных соединений. Существование комплексных соединений в расплаве таких систем установлено изучением строения расплава спектральными методами. Избыточные термодинамические функции, отражающие энергетику образования раствора, имеют в этом случае только термодинамический смысл и не характеризуют структурные элементы расплава, в частности, комплексные соединения.

Фазовый термический анализ солевых систем в ряде случаев позволил установить образование конгруэнтно и инконгруэнтно плавящихся комплексных соединений, как продуктов взаимодействия компонентов. Естественно было предположить сохранение этих соединений при переходе в расплавленное состояние. Однако сейчас можно считать установленным, что между комплексным соединением в кристаллическом состоянии и образующимся из него расплавом в общем случае нет структурного соответствия.

Можно привести примеры сохранения конгруэнтно плавящегося соединения при плавлении, полного разложения соединения при плавлении, образования комплексного соединения в расплаве, судя по физико-химическим свойствам, и его разложение при кристаллизации из расплава, частичного распада сложного конгруэнтно плавящегося комплексного соединения при плавлении с образованием более простого. Такое разнообразие является следствием сочетания прочности комплексного соединения, определяющей его степень диссоциации в жидком состоянии, теплоты плавления, изменения объема при плавлении и др.

По результатам термического анализа солевой системы в некоторых случаях все же можно с большой вероятностью предсказать, какие комплексные соединения вероятны в расплаве. Этот вопрос подробно рассмотрен в третьей главе.

Сведения о термодинамических свойствах комплексных соединений в твердом состоянии весьма ограничены. Только в последние десятилетия начались систематические прецизионные определения стандартных энтальпий образования комплексных соединений с использованием термохимических циклов, включающие теплоты растворения кристаллов отдельных солей и соединения в воде или других подходящих растворителях.

Использование термохимических циклов также позволяет установить зависимость энтальпии образования комплексного соединения от стандартной температуры до температуры его плавления.

Критерием достоверности результатов в этом случае будет удовлетворительное совпадение значений энтальпии образования комплексного соединения при стандартной температуре, определенной из этого цикла, с найденной по теплотам растворения. В работе [77] установлена температурная зависимость энтальпии образования из солей соединений KCaCl_3 , KMgCl_3 , RbCaCl_3 и CsCaCl_3 от 298 К до температуры плавления. Обнаружено существенное различие температурной зависимости энтальпии образования этих соединений: для KCaCl_3 энтальпия образования резко уменьшается с ростом температуры, для KMgCl_3 — почти не изменяется, для RbCaCl_3 — возрастает, для CsCaCl_3 — резко увеличивается. Исследованию энтропии и энергии Гиббса образования такого типа соединений не уделялось внимание, хотя практически это возможно осуществить.

По аналогии с индивидуальными солями следует определить абсолютную энтропию комплексного соединения, затем по третьему закону термодинамики рассчитать энтропию образования соединения, которая в сочетании с энтальпией образования даст свободную энергию образования. Эти сведения представляют ценность для изучения термодинамических свойств комплексных соединений в солевых расплавах.

Определение термодинамических характеристик комплексных соединений в расплавленном состоянии непосредственно связано с установлением модели расплава — набором структурных форм (структурных элементов), находящихся в равновесии при заданной температуре.

Критерием достоверности принятой структурной модели и определяемых термодинамических свойств комплексных соединений (комплексных ионов) в расплавах солевых систем должны служить термодинамические свойства солевой системы, определенные экспериментально. Разработанные экспериментальные методы термодинамического исследования расплавов солевых систем, как известно, позволяют получить, используя классические уравнения связи между термодинамическими свойствами, полную характеристику системы по интегральным и парциальным термодинамическим свойствам.

Методом электродвижущих сил обратимых гальванических элементов (химических цепей) во многих случаях представляется возмож-

ным установить парциальную свободную энергию переноса одного из компонентов из его индивидуальной расплавленной соли в раствор в зависимости от состава и температуры и по полученным данным определить термодинамические свойства раствора.

С усовершенствованием калориметрического метода измерения тепловых эффектов стало возможным прецизионное определение тепловых эффектов смещения расплавленных солей с последующим расчетом по ним парциальных энтальпий компонентов. Оказалось целесообразным сочетать полученные независимым путем данные по энтальпии и свободной энергии Гиббса для расчета по ним энтропии образования расплава. Такой прием, в частности, был использован при подготовке справочного издания по термодинамическим свойствам солевых расплавов [29].

Экспериментально измеренные термодинамические свойства солевых систем являются комплексными величинами, раскрытие физического содержания которых представляет весьма сложную задачу.

Выяснение истинной структуры системы из расплавленных солей с сильным взаимодействием компонентов, включая определение термодинамических свойств образующихся комплексных соединений, возможно расчетным путем по правильно выбранной модели расплава в сочетании с термодинамическими характеристиками системы, определенными экспериментально.

1. Оценка свободной энергии Гиббса образования координационно насыщенных соединений M_2MeX_4 в расплавах солевых систем типа MeX_2 (A) — MX (B)

Если в модели расплава солевой системы MeX_2 (A) — MX (B) постулируется образование единственного координационно насыщенного соединения AB_2 , как это имеет место в работах [91, 92, 63], то следовало ожидать, что в области концентраций комплексообразователя MeX_2 от 0,33 до 0 его молярной доли в смеси, свободная энергия образования соединения AB_2 не должна заметно зависеть от разбавления, следовательно, подсистема AB_2 — В будет обнаруживать свойства идеальных растворов. Последнее подтверждается следующими фактами. В аналогичных системах линия кристаллизации компонента В удовлетворительно передается уравнением Шредера в том случае, когда вторым компонентом системы принимается соединение AB_2 . Это наблюдается в системах MgCl_2 — KCl , MgCl_2 — RbCl [64]; MgCl_2 — CsCl , MnCl_2 — RbCl , MnCl_2 — CsCl , ZnCl_2 — RbCl , ZnCl_2 — CsCl [35] и др.

Результаты исследования расплавленных солевых смесей типа MeX_2 — MX , где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, методом КР-спектроскопии приводят к заключению о существовании в расплаве предельного анионного комплекса MeX_4^{2-} в широкой области концентраций [55, 62, 78]. Однако необходимы прямые термодинамические доказательства последнего.

Для доказательства постоянства свободной энергии образования комплексного соединения AB_2 в области концентраций MeX_2 от 0,33 до 0 его молярной доли в смеси в работе [26] был предложен и проверен

на некоторых солевых системах метод расчета свободной энергии образования AB_2 на основе парциальных свободных энергий компонентов системы, определенных из измерений электродвижущих сил обратимых химических цепей.

Схема расчета следующая. Моль раствора, содержащего x молей А и $1 - x$ молей В (при $x \leq 0,3$), образуется или непосредственно из компонентов системы (при этом изменение свободной энергии составляет $x \Delta \bar{G}_A + (1 - x) \Delta \bar{G}_B$), или ступенчато.

Предполагается, что соединение AB_2 в присутствии избытка В очень мало диссоциировано на компоненты и его можно не принимать во внимание при расчетах, а изменение свободной энергии при растворении AB_2 в смеси $AB_2 - В$ такое же, как для идеальных растворов.

Рассмотрим образование моля смеси из компонентов ступенчато. *Первая ступень.* Из x молей компонента А и $2x$ молей компонента В образуем x молей AB_2 ; при этом изменение свободной энергии составит $\Delta G = x \Delta G_{AB_2}^0$.

Вторая ступень. Оставшиеся $(1 - 3x)$ молей В и x молей AB_2 растворяются в большом объеме раствора ($AB_2 - В$) с соотношением AB_2 к В, равным $\frac{x}{1 - 3x}$. Суммарное изменение свободной энергии составит

$$G = RT \left(x \ln \frac{x}{1 - 2x} + (1 - 3x) \ln \frac{1 - 3x}{1 - 2x} \right). \text{ Уравнение баланса свободной энергии будет следующим; } x \Delta G_{AB_2} + RT \left(x \ln \frac{x}{1 - 2x} + (1 - 3x) \ln \frac{1 - 3x}{1 - 2x} \right) = x \Delta \bar{G}_A + (1 - x) \Delta \bar{G}_B.$$

Пригодность уравнения проверена на системах $CoCl_2 - KCl$ и $BeCl_2 - (KCl - LiCl)_{эвт}$, для которых имелись надежные величины парциальных свободных энергий компонентов.

Парциальная свободная энергия $CoCl_2$ ($\Delta \bar{G}_{CoCl_2}$) при 1073 К и различном составе системы $CoCl_2 - KCl$ была определена из измерений ЭДС обратимых химических цепей в работе [66]. Парциальная свободная энергия KCl ($\Delta \bar{G}_{KCl}$) найдена графически интегрированием уравнения Гиббса — Дюгема по зависимости $\Delta \bar{G}_{CoCl_2}$ от состава.

Результаты расчета $\Delta G_{K_2CoCl_4}^0$ приведены в табл. 1. Как видно из данных таблицы, в интервале от 30 до 0,7 % $CoCl_2$ величина $\Delta G_{K_2CoCl_4}^0$ сохраняет постоянное значение ($62,2 \pm 0,6$ кДж/моль). Отклонения, по-видимому, не превышают погрешности в определении парциальных величин, лежащих в основе расчета.

Система $BeCl_2 - (KCl - LiCl)_{эвт}$ изучена при 683 К методом ЭДС обратимых химических цепей в работе [41]. По значениям парциальных свободных энергий $BeCl_2$ ($\Delta \bar{G}_{BeCl_2}$) и эвтектики ($\Delta \bar{G}_{эвт}$) вычислены при различных составах смеси величины $\Delta G_{M_1BeCl_4}^0$ (табл. 2). В этом случае также наблюдается удовлетворительное постоянство $\Delta G_{M_1BeCl_4}^0$ ($51,6 \pm 1,0$ кДж/моль).

¹ Здесь и далее молярная доля компонента выражена в молярных процентах.

Таблица 1. Зависимость свободной энергии Гиббса образования K_2CoCl_4 от состава в системе $CoCl_2 - KCl$ при 1073 К (кДж/моль)

x_{CoCl_2}	$-\Delta \bar{G}_{CoCl_2}$	$-\Delta \bar{G}_{KCl}$	$-\Delta G^0_{K_2CoCl_4}$	x_{CoCl_2}	$-\Delta \bar{G}_{CoCl_2}$	$-\Delta \bar{G}_{KCl}$	$-\Delta G^0_{K_2CoCl_4}$
0,30	49,37	8,62	62,76	0,07	84,10	0,63	61,50
0,25	57,32	5,61	61,92	0,05	88,70	0,46	62,76
0,20	64,43	3,56	61,92	0,02	97,49	0,17	62,34
0,15	71,55	2,13	61,92	0,007	107,11	0,05	61,92
0,10	78,66	1,13	61,92				

Таблица 2. Зависимость свободной энергии Гиббса образования M_1BeCl_4 от состава в системе $BeCl_2 - (KCl - LiCl)_{эвт}$ при 683 К (кДж/моль)

x_{BeCl_2}	$-\Delta \bar{G}_{BeCl_2}$	$-\Delta \bar{G}_{эвт}$	$-\Delta G^0_{M_1BeCl_4}$	x_{BeCl_2}	$-\Delta \bar{G}_{BeCl_2}$	$-\Delta \bar{G}_{эвт}$	$-\Delta G^0_{M_1BeCl_4}$
0,318	35,90	7,91	50,21	0,063	66,40	0,42	52,3
0,265	42,09	5,44	50,21	0,038	69,29	0,29	52,72
0,218	47,86	3,43	50,21	0,027	73,14	0,15	53,14
0,169	54,60	1,92	51,46	0,012	77,95	0,00	52,72
0,092	61,38	0,75	51,04				

Несколько позднее приведенная схема расчета была применена для определения $\Delta G_{Cs_2BeCl_4}$ в системе $BeCl_2 - CsCl$ при 923 К при использовании данных о парциальных свободных энергиях компонентов, найденных из измерений ЭДС обратимых химических цепей [52]. Ниже приведены результаты расчета $\Delta G_{Cs_2BeCl_4}^0$:

Молярная доля $BeCl_2$	0,33	0,30	0,25	0,193	0,15	0,101	0,05	0,0047	Среднее
$-\Delta G^0_{Cs_2BeCl_4}$, кДж/моль	90,97	88,61	87,25	87,08	87,45	88,18	88,88	89,17	$88 \pm 0,8$

Видно, что в интервале 0,0047—30 % $BeCl_2$ значение $\Delta G_{Cs_2BeCl_4}^0$ постоянно ($-88 \pm 0,8$ кДж/моль). Постоянство значений $\Delta G_{Cs_2BeCl_4}^0$ подтверждает мнение, что после того, как образовалось предельное соединение Cs_2BeCl_4 , дальнейшее прибавление $CsCl$ приводит только к снижению концентрации комплекса в смеси, т. е. подсистема $Cs_2BeCl_4 - CsCl$ ведет себя как простейшая.

2. Определение состава и констант нестойкости комплексных соединений в двойных системах из расплавленных солей

В тройных системах, в которых один из компонентов является растворителем для двух других (водные и неводные достаточно разбавленные растворы), взаимодействие этих двух компонентов часто приводит к образованию комплексных соединений. Для многих систем такого типа установлен состав образующихся комплексов и константы их нестойкости. Расчет состава и констант нестойкости осуществляется по концентрациям комплекса и компонентов при равновесии для различных исходных концентраций и соотношений. Равновесные концентрации комплекса и компонентов определяются по экспериментально измеряемым их физическим или физико-химическим свойствам.

Подробно различные варианты определения констант нестойкости комплексных соединений в водных и неводных средах рассмотрены в работе [54].

Для расплавленных солевых смесей из трех солей, в которых взаимодействие двух солей приводит к образованию комплексных соединений (комплексных ионов) на фоне третьей «нейтральной» соли как растворителя, методы определения состава и констант нестойкости образующихся комплексных соединений в основном не отличаются от тех, которые применяются для водных растворов. Например, в расплавленном нитрате калия (растворитель) вводят хлориды калия (аддент) и двухвалентного металла (комплексообразователь) в различных соотношениях.

Взаимодействие хлоридов в среде расплавленного нитрата калия приводит к образованию комплекса, концентрация которого определяется тем или иным способом, и в итоге находится состав комплекса и его константа нестойкости. Различные варианты определения констант нестойкости комплексов для таких систем рассмотрены в работе [4]. Из-за экспериментальных трудностей, обусловленных специфическими свойствами расплавленных солей, достоверность полученных характеристик комплексных соединений меньшая, чем для комплексов, образующихся в водных и неводных растворах.

Смеси двух расплавленных солей, в которых образуются комплексные соединения (комплексные ионы), имеют ту особенность, что компонент, находящийся в избытке относительно стехиометрического состава комплекса, становится для последнего средой-растворителем, одновременно изменяя степень его диссоциации на компоненты.

В литературе описано несколько вариантов определения характеристик комплексных соединений в расплавах двойных солевых систем (см., например, [4]). Здесь рассмотрим только калориметрический вариант определения состава и констант нестойкости комплексных соединений в расплавах, изложенный в работе [56] и примененный к системе $\text{CdCl}_2 - \text{KCl}$ [81]. В экспериментальном отношении метод сводится к измерению наблюдаемого парциального моляльного теплового эффекта при добавлении малых количеств одной соли к другой

в серии смесей, включающей всю область составов. Графически результат измерения парциальных моляльных тепловых эффектов для обоих компонентов представляется в виде двух пересекающихся кривых, исходящих от чистых компонентов и оканчивающихся при их нулевых концентрациях.

При добавлении моля компонента А к очень большому количеству компонента В наблюдается наибольший тепловой эффект H_A^0 , поскольку при этих условиях весь компонент А связан в комплекс, например АВ, в соответствии с законом действующих масс. В данном случае тепловому эффекту H_A^0 отвечает 1 моль соединения АВ. Отношение парциального моляльного теплового эффекта H_A при растворении моля А в большом объеме смеси заданной концентрации к H_A^0 равно количеству молей соединения АВ в смеси при этом составе. Аналогично определяется зависимость количества молей АВ от исходного состава по тепловым эффектам при добавлении компонента В к смесям различного состава вплоть до чистого А. При образовании единственного комплексного соединения АВ и при условии, что значения максимального парциального моляльного теплового эффекта растворения А в В (H_A^0) и В в А (H_B^0) близки, концентрационная зависимость количества молей АВ от исходного состава для обоих компонентов должна выражаться кривыми, изменяющимися от 0 до 1 и точно пересекающимися при эквивалентном составе смеси.

В случае различия предельных парциальных моляльных тепловых эффектов растворения компонентов концентрационные кривые будут пересекаться при иных соотношениях компонентов, что и наблюдается в действительности. Координаты точки пересечения в данном случае не будут соответствовать строго составу комплекса.

Результаты калориметрических измерений тепловых эффектов смешения для системы $\text{CdCl}_2 - \text{KCl}$ при 780°C [81] свидетельствуют, что пересечение парциальных кривых наблюдается при 55 % KCl , поскольку предельные парциальные моляльные тепловые эффекты растворения компонентов различаются. Этот факт авторы [81] объясняют тем, что различие между теплотами реакций при добавлении CdCl_2 к KCl и KCl у CdCl_2 может быть следствием или более низкой активности CdCl_2 в смеси в сравнении с активностью KCl или образованием малых количеств более сложных комплексов, например, K_2CdCl_4 , когда хлорид кадмия добавляется к хлориду калия.

Предельные теплоты растворения компонентов можно рассматривать состоящими из двух слагаемых: теплоты образования комплекса АВ, одинаковой для обоих компонентов, и дополнительного слагаемого, связанного взаимодействием комплекса АВ с чистым А и с чистым В. Поскольку компоненты А и В различаются по физико-химическим свойствам, то взаимодействие комплекса с ними не будет одинаково, что и обусловит неравенство предельных теплот растворения. Следовательно, координаты пересечения парциальных моляльных тепловых эффектов растворения компонентов, а также парциальных кривых концентрация комплекса — состав, только приближенно могут указывать на состав комплекса. Этот вывод подтверждается для систем

AgCl — CsCl и Ag Br — CsBr с комплексообразованием, для которых известны значения парциальных энтальпий компонентов [29]. Они получены обработкой энтальпий смешения компонентов этих систем, измеренных ранее Клеппом и сотрудниками.

Рассмотренный калориметрический вариант позволяет установить вероятный состав комплекса и оценить его константу нестойкости, но только в первом приближении (пренебрегая энтропийным вкладом).

3. Расчет концентрационной зависимости энтальпии смешения расплавленных солей бинарных асимметричных систем

Систематические прецизионные измерения энтальпии смешения расплавленных солей, выполненные Клеппом и сотрудниками, особенно бинарных асимметричных систем с общим анионом, стимулировали попытки теоретически обосновать концентрационную зависимость энтальпии смешения. Эта зависимость, выраженная в координатах параметр взаимодействия — состав, передается кривой параболического вида с экстремумом примерно при 33 % MeX_2 , объяснена Клеппом двумя протекающими процессами: образованием координационно насыщенного анионного комплекса MeX_4^{2-} и дисперсионным взаимодействием между равновесными формами при смешении.

В начале 70-х годов в связи с появлением надежных данных по энтальпии смешения расплавленных солей асимметричных систем канадскими исследователями была предпринята попытка теоретически обосновать концентрационную зависимость энтальпии смешения, постулируя образование в системах единственного комплексного иона MeX_4^{2-} . Результаты этих исследований изложены в работах [91, 92, 63, 4]. Во избежание повторения, рассмотрим здесь только основные исходные положения этих исследователей, которые были необходимы для проведения расчетов энергетических слагаемых энтальпии смешения, и выскажем некоторые замечания. В работе [63] принята простая комплексно-анионная модель расплава, в которой теплота смешения состоит из двух частей. Первое слагаемое соответствует стехиометрической реакции между компонентами с образованием полностью замкомплексованного тетраэдрически координированного анионного комплекса.

Второе слагаемое соответствует смешению продуктов реакции с неиспользованными компонентами с образованием регулярного типа растворов, в которых кулоновское взаимодействие между ближайшими соседними частицами считается значительным.

Принято, что расплав, содержащий от 0 до 33 % соликомплескообразователя, состоит из M_2MeX_4 и MX , а от 33 % до индивидуально MeX_2 — из комплексного соединения M_2MeX_4 и избыточного MeX_2 . Содержание всех равновесных форм в виде ионов в зависимости от

исходного состава рассчитывается по балансу масс системы отдельно для области составов $1,0 > N_{\text{MeX}_2} > 0,333$ и $0,333 > N_{\text{MeX}_2} > 0$. При этом для систем с участием хлоридов калия, рубидия и цезия при всех составах степень диссоциации комплексного соединения M_2MeX_4 на исходные компоненты MCl и MeX_2 принимается малой и не учитывалась при расчетах. Выведенные уравнения для энергетических параметров включают интегральную и парциальные энтальпии смешения, найденные из опытных данных при различных исходных составах, что позволило рассчитать энтальпию смешения компонентов и сопоставить ее с экспериментальной.

Совпадение рассчитанных и экспериментальных значений энтальпии должно доказывать правомочность выведенных уравнений для расчета энтальпии с использованием оцененных энергетических параметров.

Принято считать индивидуальные расплавленные соли MeX_2 , состоящими из ионов Me^{2+} в окружении хлор-ионов. Сопоставление экспериментальных и рассчитанных параметров взаимодействия ($\Delta H^{\text{м}}/N_1 \cdot N_2$) показало следующее. Для систем FeCl_2 — MCl и CoCl_2 — MCl (где $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) наблюдается хорошее совпадение экспериментальных и рассчитанных параметров взаимодействия. Для систем MnCl_2 — $\text{K} (\text{Rb}, \text{Cs}) \text{Cl}$ совпадение наблюдается только в области состава от 0 до 33 % MnCl_2 , а от 40 до 100 % MnCl_2 имеет место резкое расхождение. Аналогичная ситуация наблюдается для систем MgCl_2 — KCl , MgCl_2 — RbCl и CdCl_2 — CsCl . Для системы MgCl_2 — CsCl имеет место расхождение при всех исходных составах за исключением точки при 33 % MgCl_2 . Несовпадение рассчитанных и экспериментальных значений энтальпии от 40 до 100 % компонента-комплескообразователя в этих случаях свидетельствует о несоответствии расчетных уравнений строению расплава в данной области составов. Отсюда следует, что упрощенная модель строения жидких индивидуальных хлоридов магния, марганца и кадмия не соответствует действительности.

Для систем с участием хлоридов двухвалентного кобальта и железа хорошее согласие рассчитанных по модели и экспериментальных значений энтальпии смешения свидетельствует о том, что принятая модель индивидуальных расплавленных солей соответствует энергетически истинному строению этих солей.

Несколько раньше авторы [91] рассчитали концентрационную зависимость теплоты и энтропии смешения расплавленных солей бинарных систем MgCl_2 — MCl ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) на основе модели дискретных комплексных анионов MgCl_4^{2-} . По принятой модели эти анионные комплексы присутствуют и в индивидуальном расплавленном хлориде магния. По этой модели рассчитаны количества молей ионных частиц и их ионные доли при различных составах системы, которые были необходимы для расчета свободной энергии и энтропии реакции.

При расчетах предполагалось, что вибрационным вкладом в энтропию смешения можно пренебречь в варианте первого приближения (равномерное распределение ионов). Во втором варианте расчета (квази-

химическое приближение) учитывалось различие катионов M^+ и Mg^{2+} следует из главы V, оказались пригодными две — (A, AB, AB₂, B) и (A, A₂B, AB₂, B).

Сопоставление расчетных и экспериментальных значений параметров взаимодействия для систем $MgCl_2 - K(Rb, Cs)Cl$ показало, что для варианта равномерного распределения ионов не наблюдается даже грубого совпадения в области концентраций от 60 до 100 % $MgCl_2$. При выборе моделей учитывались полученные косвенные доказательства наличия в расплаве комплексных соединений определенного состава. С этой целью анализировалась концентрационная зависимость термодинамических и некоторых физико-химических свойств системы, включая фазовый термический анализ. Результаты приведены в трех главах перед изложением разработанного метода определения структуры расплава асимметричных систем и термодинамических характеристик комплексных соединений.

При варианте квазихимического приближения достигнуто полное совпадение экспериментальных и расчетных кривых. Для всех рассмотренных систем при составе, соответствующем максимальному содержанию комплекса $MgCl_4^{2-}$, расчетный параметр взаимодействия по абсолютной величине больше экспериментального. Метод распространен также на симметричные солевые системы, в которых образуются конгруэнтно плавящиеся соединения (см. главу VI).

В работе Пелтона [92] изложенный выше вариант расчета энтальпии смешения с небольшими изменениями был распространен на бинарные системы с участием солей: $CoCl_2$, $FeCl_2$, $MnCl_2$, $MgCl_2$, $CdCl_2$ и $PbCl_2$. Расчеты проводились по двум вариантам: полной закомплексованности и частичной диссоциации комплекса.

Результаты расчета параметра взаимодействия, особенно по второму варианту, когда принимается во внимание частичная диссоциация комплекса, дают удовлетворительное согласие с экспериментальными зависимостями энтальпии. Однако во всех системах при 33 % $MeCl_2$ наблюдаемое расхождение экспериментальных и рассчитанных величин энтальпии такое же, как в работе [91].

В большинстве солевых систем, которые рассматривались в этих трех исследованиях, по термическому анализу образуются конгруэнтно плавящиеся соединения с соотношением компонентов, равном единице. Естественно предполагать их наличие и в расплаве, особенно в области от 50 до 100 % $MeCl_2$. Неучет этого соединения в моделях, возможно, является одной из основных причин расхождения экспериментальных и расчетных значений энтальпий в указанной области составов.

Результаты канадских исследователей по моделям расплавов бинарных солевых систем приводят к заключению, что постулирование в модели расплава единственного комплексного соединения состава M_2MeX_4 недостаточно для описания концентрационной зависимости энтальпии смешения солевых систем типа $MeX_2(A) - MX(B)$. Принятая модель дискретного комплексного аниона MeX_4^{2-} несостоятельна, поскольку дискретность этого иона может реализоваться только при избытке лиганда. При других отличных составах вероятно образование, например, ионов MeX_3^- или $Me_2X_6^{2-}$. Последнее подтверждается спектром комбинационного рассеяния света. В расплавах некоторых солевых систем при эквимольном составе обнаружен ион MeX_3^- или $Me_2X_6^{2-}$.

Удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных величин термодинамического свойства расплава асимметричных систем во всей области составов можно ожидать, если в принятой модели предусмотрены по крайней мере два комплексных соединения. Из возможных структурных моделей бинарных асимметричных систем, как

ОБНАРУЖЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПО КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСПЛАВОВ СОЛЕВЫХ СИСТЕМ

Определению термодинамических свойств комплексных соединений в солевом расплаве путем расчета по той или иной структурной модели на основе экспериментально найденных общих и парциальных термодинамических свойств систем должны предшествовать доказательства наличия соединений в расплаве вероятного состава. Такие доказательства могут быть получены из анализа концентрационной зависимости термодинамических и различных физико-химических свойств расплавов солевых систем.

1. Интегральные термодинамические свойства солевых расплавов

Для многих бинарных солевых систем с общим анионом при температурах, превышающих температуры плавления компонентов, экспериментально определены методом калориметрии энтальпии смешения солей, а также энергии Гиббса образования солевых смесей, используя метод электродвижущих сил обратимых гальванических элементов. Результаты этих исследований, обработанные соответствующим образом, обобщены в справочном издании [29].

Обширные и весьма прецизионные калориметрические измерения энтальпии смешения расплавленных солей бинарных систем с общим анионом выполнены Клеппом и его сотрудниками. Результаты таких измерений, как правило, с удовлетворительной точностью передаются аппроксимационным уравнением

$$\Delta H^M = x_1 \cdot x_2 \cdot \lambda,$$

где x — молярные доли компонентов; $\lambda = \frac{\Delta H^M}{x_1 \cdot x_2}$ — параметр взаимодействия, который изменяется с составом солевой смеси.

Для солевых систем, асимметричных по валентности металлов типа $MeX_2 - MX$, энтальпия смешения компонентов вблизи эквимольного состава смеси имеет большие отрицательные значения, которые свидетельствуют о сильном взаимодействии компонентов, приводящем к образованию конгруэнтно плавящихся химических соединений.

На зависимости энтальпии смешения от состава смеси экстремальное значение энтальпии наблюдается для систем $CoCl_2 - K(Rb, Cs)Cl$, $FeCl_2 - K(Rb, Cs)Cl$, $MnCl_2 - K(Rb, Cs)Cl$, $MgCl_2 - K(Rb, Cs)Cl$, $MgBr_2 - K(Rb, Cs)Br$, $CdCl_2 - CsCl$ при $\sim 40\%$ MeX_2 , а для систем $ZnCl_2 - CsCl$ и $BeF_2 - KF$ при 35% MeX_2 [29]. Для указанных систем, кроме $ZnCl_2 - CsCl$, фазовым термическим анализом установлено образование соединений $MMeX_3$ и M_2MeX_4 в твердом состоянии [7, 8]; в системе $ZnCl_2 - CsCl$ по данным термического анализа образуются соединения $CsZn_2Cl_3$ и Cs_2ZnCl_4 [31]. Естественно связать положение экстремальной точки на концентрационной зависимости энтальпии смешения с выявленными термическим анализом комплексными соединениями, т. е. допустить существование в расплаве по крайней мере двух соединений, находящихся в равновесии. Одновременное образование соединений $MMeCl_3$ и M_2MeCl_4 дает такое сочетание тепловых эффектов их образования, которое приводит к экстремальному значению ΔH^M приблизительно при 40% MeX_2 .

Образование в ряде асимметричных солевых систем комплексного соединения M_2MeX_4 косвенно подтверждается зависимостью параметра взаимодействия от состава системы. Для систем $MgCl_2 - K(Rb, Cs)Cl$ [72], $MgBr_2 - K(Rb, Cs)Br$ [85], $NiCl_2 - K(Rb, Cs)Cl$ [88], $MnCl_2 - K(Rb, Cs)Cl$, $FeCl_2 - K(Rb, Cs)Cl$, $CoCl_2 - K(Rb, Cs)Cl$ [89] и $CdCl_2 - CsCl$ [90] параметр взаимодействия $\Delta H^M/x_1 \cdot x_2$ при изменении состава системы проходит через экстремальное значение при соотношении компонентов 1 : 2, что соответствует составу соединения M_2MeX_4 (рис. 1) [72]. По аналогии с энтальпией смешения как избыточной термодинамической функцией следует ожидать такой же зависимости избыточной интегральной энергии Гиббса образования смешанного солевого расплава от состава $\Delta G^E = x_1 \cdot x_2 \cdot \lambda$. Параметр взаимодействия $\lambda = \Delta G^E/x_1 \cdot x_2$, как и в случае энтальпии, имеет экстремальную величину при составе расплава, соответствующем соединению M_2MeX_4 . Это предположение подтверждено на системах $MgCl_2 - CsCl$, $MnCl_2 - CsCl$, как видно из рис. 2, построенного по данным [29]. Наличие в расплаве системы $ZnCl_2 - CsCl$ комплексного соединения Cs_2ZnCl_4 , которое на фазовой диаграмме проявляется дистектикой, подтверждается тем, что на зависимости интегральной энтропии образования смешенного расплава от состава имеется экстремальная

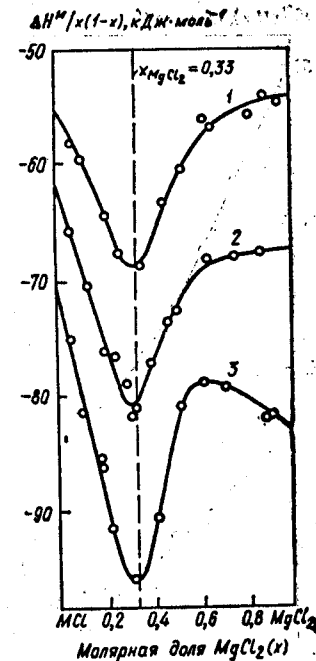


Рис. 1. Параметр взаимодействия $\Delta H^M/x(1-x)$ в расплавах систем: 1 — $KCl - MgCl_2$ при 1073 K ; 2 — $RbCl - MgCl_2$ при 1003 K ; 3 — $CsCl - MgCl_2$ при 1003 K .

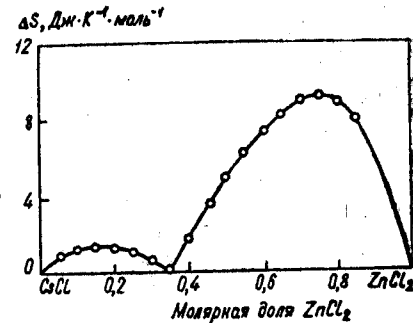
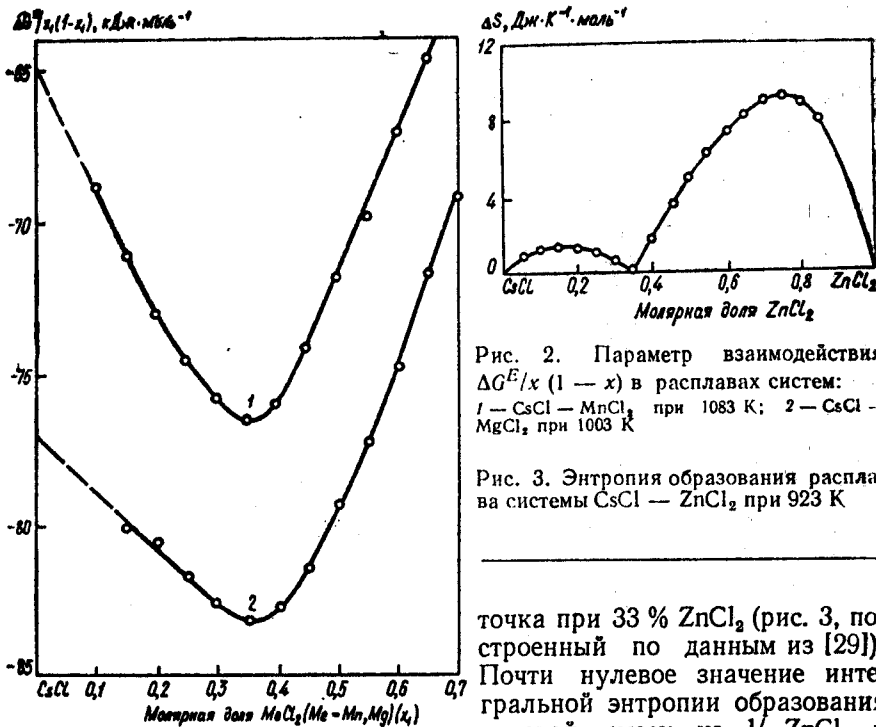


Рис. 2. Параметр взаимодействия $\Delta G^E/x(1-x)$ в расплавах систем: 1 — CsCl — MnCl₂ при 1083 К; 2 — CsCl — MgCl₂ при 1003 К

Рис. 3. Энтропия образования расплава системы CsCl — ZnCl₂ при 923 К

точка при 33 % ZnCl₂ (рис. 3, построенный по данным из [29]). Почти нулевое значение интегральной энтропии образования солевой смеси из $1/3$ ZnCl₂ и $2/3$ CsCl получается в результате сочетания конфигурационной энтропии с отрицательной энтропией образования соединения Cs₂ZnCl₄. Примечательно, что максимальное положительное значение энтропии на рис. 3 расположено вблизи состава, соответствующего конгруэнтно плавящемуся соединению CsZn₂Cl₆, образование которого характеризуется значительной положительной энтропией, найденной расчетом по структурной модели (см. главу V).

2. Парциальные термодинамические свойства компонентов солевого расплава

Во многих случаях зависимость парциальной свободной энергии Гиббса компонента двойной системы от состава, которая определяется из измерений электродвижущих сил обратимых гальванических элементов (химических цепей), передается плавной восходящей кривой без перегибов. Однако для некоторых солевых систем на кривой зависимости парциальная свободная энергия — состав наблюдаются перегибы при составах, отвечающих кратным отношениям компонентов системы. Например, на зависимости парциальной свободной энергии хлорида свинца $\Delta \bar{G}_{\text{PbCl}_2}$ от состава расплава x_{PbCl_2} системы PbCl₂ — CsCl наблюдаются два перегиба на кривой, примерно при 50 и 33 % PbCl₂, которые соответствуют соединениям CsPbCl₃ и Cs₂PbCl₄ [39].

Рис. 4. Изменение ЭДС элемента Zn/ZnCl₂ — LiCl/Cl₂ с составом расплава системы LiCl — ZnCl₂: 1 — 550 °С; 2 — 600 °С; 3 — 600 °С (идеальный раствор)

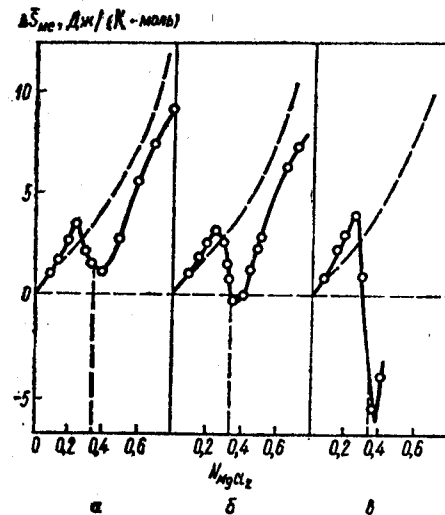
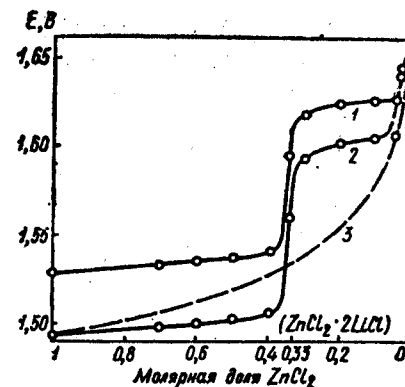
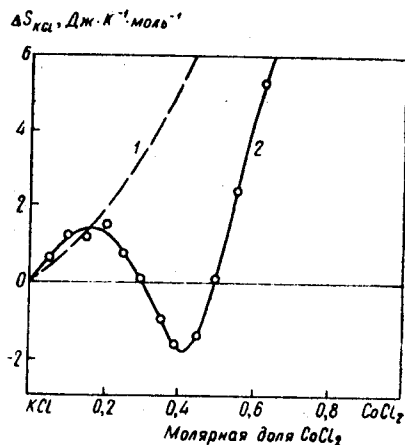


Рис. 5. Парциальная энтропия растворения хлоридов калия (а), рубидия (б) и цезия (в) в смесях с хлоридом магния при 1073; 990; 928 К

Рис. 6. Парциальная энтропия растворения хлорида калия в расплаве системы KCl — CoCl₂: 1 — при образовании идеального раствора; 2 — экспериментально определенная при 1085 К



В системе ZnCl₂ — LiCl образование комплексного соединения Li₂ZnCl₄ в расплаве четко проявляется в скачкообразном изменении парциальной свободной энергии хлорида цинка при 33 % ZnCl₂, как видно по зависимости ЭДС — состав (рис. 4) [28].

Образование в расплаве комплексного соединения типа M₂MeCl₄ выявляется также по зависимости парциальной энтропии соли — лиганда (MCl) от состава раствора. Так, в работе [83] наблюдалась перемена знака парциальной энтропии хлорида калия и хлорида рубидия с положительного на отрицательный в расплавах систем KCl — MgCl₂ и RbCl — MgCl₂ при составах, отвечающих комплексным соединениям

K_2MgCl_4 и Rb_2MgCl_4 (рис. 5) [83]. Такая же зависимость парциальной энтропии хлорида калия и хлорида рубидия от состава расплава установлена в системах $KCl - MnCl_2$ и $RbCl - MnCl_2$ [84].

Парциальные энтропии калия и рубидия, которые представлены на рис. 5, были получены не по температурному коэффициенту электродвижущих сил соответствующих гальванических элементов, а сочетанием парциальной энтальпии и парциальной свободной энергии хлорида калия и рубидия, непосредственно найденной по электродвижущим силам гальванических элементов, содержащих два хлорных электрода и разделительную мембрану, через которую ток переносится только ионами калия или рубидия.

В системе $KCl - CoCl_2$ тоже имеет место изменение знака парциальной энтропии хлорида калия, что видно на рис. 6, который построен по экспериментальным величинам энтропии хлорида калия [29]. По-видимому, комплексные соединения типа M_2MeX_4 с тетраэдрической упаковкой лигандов наиболее устойчивы в расплавах сравнительно с другими комплексными соединениями, а в области составов от 0 до 33 % MeX_2 определяют в основном термодинамические свойства расплавленной солевой смеси, как показано в работах [26, 52].

Глава III

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ФАЗОВОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СОЛЕВЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ДОКАЗАТЕЛЬСТВА НАЛИЧИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РАСПЛАВАХ

Методом фазового термического анализа изучены многие безводные солевые системы [7, 8, 19, 12—17, 20, 21]. Развитие теории фазового термического анализа как основного раздела физико-химического анализа дает возможность получить в определенном приближении термодинамическую характеристику солевых систем в расплавленном состоянии, а также косвенные доказательства наличия в расплаве комплексных соединений как продуктов взаимодействия компонентов. Если в солевой системе по термическому анализу образуется непрерывный ряд твердых растворов или эвтектическая смесь солей, то можно предполагать, что солевая система в расплавленном состоянии по термодинамическим свойствам не будет существенно отличаться от простейших или идеальных растворов.

Для бинарных солевых систем с общим анионом, в которых термическим анализом выявлено образование конгруэнтно плавящегося соединения, весьма вероятно его сохранение при переходе в расплавленное состояние, принимая во внимание равенство химических потенциалов соединения в кристаллическом и расплавленном состояниях. В зависимости от прочности комплексное соединение при плавлении в основном сохраняется или же заметно распадается на исходные компоненты.

В теории фазового термического анализа особое значение имеет уравнение, впервые полученное Шредером. Изучая растворимость нафталина и других веществ в различных органических растворителях, с которыми образуются простые эвтектические системы, Шредер установил в 1890 г. [53, 97, 48] зависимость между величинами температур и теплот плавления твердых тел и их растворимостью в жидкостях:

$$\ln x = \frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right), \quad (\text{III.1})$$

где x — молярная доля компонента в насыщенном растворе; ΔH_m — молярная теплота плавления (дифференциальная теплота растворения); T_m — температура плавления компонента; T — температура начала кристаллизации насыщенного раствора компонента концентрации x [22]. В литературе уравнение Шредера часто приводится под

названием уравнения Шредера — Ле Шателье, выведенного последним в 1894 г. [53], или Шредера — Ван-Лаара [48].

Термодинамический строгий вывод уравнения Шредера приводится в различных руководствах по термодинамике, например в [48], а применительно к солевым системам — в [74, 24]. Уравнение (III.1) является первым приближением, поскольку при его выводе допускается независимость теплоты плавления от температуры и пренебрегается различием теплоемкостей компонента в твердом и расплавленном состоянии. Во втором приближении (III.2) разница в теплоемкостях компонента в кристаллическом и расплавленном состояниях принимается независимой от температуры и равной разности доступных измерений теплоемкостей кристалла и расплава при температуре плавления компонента

$$\ln x = \frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) - \frac{C_p^m - C_p^s}{R} \left(\ln \frac{T_m}{T} - \frac{T_m - T}{T} \right). \quad (\text{III.2})$$

Учитывая приближенность уравнения Шредера, при расчетах во многих случаях целесообразно использовать первое приближение, поскольку по второму приближению получается незначительно отличающийся результат.

Известно несколько вариантов применения уравнения Шредера для получения термодинамических характеристик индивидуальных солей и их смесей. Пока не были разработаны надежные экспериментальные методы непосредственного калориметрического определения теплот плавления солей, их оценочные величины получали из концентрационной зависимости понижения температуры кристаллизации соли при добавлении других солей, используя уравнение Шредера.

С накоплением данных по термическому анализу бинарных солевых систем представлялось целесообразным проверить для двойных систем с простой эвтектикой, насколько кривые кристаллизации компонентов по фазовым диаграммам соответствуют рассчитанным по уравнению Шредера, используя при этом известные теплоты плавления солей и теплоемкости с тем, чтобы выявить системы, расплавы которых наиболее близки к идеальным смесям. Такие исследования выполнены Н. К. Воскресенской в работе [9]. Как и следовало ожидать, были выявлены три класса кривых растворимости. Первый класс — растворимость подчиняется уравнению, выведенному для идеальных растворов, следовательно, коэффициент активности равен единице, компоненты смешиваются без выделения или поглощения тепла. Второй класс — кривая растворимости проходит ниже кривой для идеальных растворов и, следовательно, коэффициент активности меньше единицы, если за стандартное состояние принято состояние чистой соли; смешение солей сопровождается выделением тепла. Третий класс — кривая растворимости проходит выше кривой для идеальных растворов, следовательно, коэффициент активности больше единицы и компоненты смешиваются с поглощением тепла.

Из изученных пар солей, судя по кривым растворимости первой соли, к первому классу, конечно с некоторым приближением, относятся системы с общим катионом, но существенно различающимся анио-

нами, а именно: NaCl — NaF, KCl — K₂CO₃, KCl — KF, NaF — Na₂B₄O₇, AgCl — AgI, PbCl₂ — ZnCl₂, NaNO₃ — NaBr, NaNO₃ — Na₂Cr₂O₇, TiCl — Ti₂SO₄.

Остальные изученные пары солей преимущественно относятся ко второму классу и меньшая часть — к третьему.

Следовательно, большинство двойных солевых систем, в которых образуется простая эвтектика, не дают расплавы, относящиеся к идеальным растворам. Однако этот вывод справедлив, если принять, что расчеты по уравнению Шредера во втором приближении строго соответствуют идеальным растворам.

Для проверки этого предположения Мургулеску и Штернберг [82] выполнили измерения коэффициентов активности солей в расплавах двойных солевых систем методом электродвижущих сил обратимых гальванических элементов и одновременно рассчитали коэффициенты активности из кривых температурной зависимости растворимости по второму приближению уравнения Шредера из фазовых диаграмм. После внесения температурной поправки к величинам, полученным по уравнению Шредера, используя при этом температурный коэффициент ЭДС или формулу регулярных растворов $RT \ln \gamma_1 = B(1 - N_1)^2$, найдено вполне удовлетворительное совпадение величин коэффициентов активности, рассчитанных из ЭДС и кривых растворимости (см. табл. I в [82]).

Таким образом, можно принять, что из диаграмм плавкости солевых систем эвтектического типа представляется возможным получить сведения о термодинамических свойствах компонентов. В этом плане Ламсденом были обработаны практически все изученные солевые системы эвтектического типа, по публикациям до 1966 г. Результаты обобщены в работе [74].

При обработке ветвей кристаллизации компонентов по данным термического анализа с целью получения зависимости коэффициентов активности компонента от состава смеси, Ламсден использовал второй вариант уравнения Шредера в форме

$$\Delta G = \Delta S_m(T_m - T) - \Delta C_p \left(T \ln \frac{T}{T_m} + T_m - T \right), \quad (\text{III.3})$$

где ΔG — свободная энергия плавления соли при температуре ниже точки ее плавления; ΔS_m — энтропия плавления соли; C_p^L и C_p^S — теплоемкости соли в точке плавления. Легко показать, что уравнение (III.3) идентично выражению (III.2) (см. [24]).

По известным значениям ΔS_m , C_p^L и C_p^S соли в точке плавления по уравнению (III.3) рассчитывается свободная энергия плавления соли ΔG при разных температурах T . Далее по уравнению

$$\Delta G = -RT \ln a_1 = -RT \ln x_1 \gamma_1$$

определяется при различных исходных составах смеси a_1 и γ_1 , отвечающие молярной доле x_1 . Найденные коэффициенты активности тех компонентов фазовых диаграмм, которые выкристаллизовываются в чистом виде, сопоставлялись с коэффициентами активности, определенными из измерений электродвижущих сил цепей образования.

Результаты фазового термического анализа бинарных асимметричных солевых систем с общим анионом, в которых взаимодействие компонентов проявляется в образовании конгруэнтно плавящихся комплексных (химических) соединений, могут быть использованы для установления наличия и состава комплексных соединений (комплексных ионов) в расплаве. Для этого опытная ветвь кристаллизации компонента расплава, известная из результатов термического анализа, сопоставляется с рассчитанной по уравнению Шредера для той же области температур кристаллизации, но по молярным долям компонента, вычисленным для различных структурных моделей расплава.

Та модель, для которой рассчитанная ветвь кристаллизации компонента совпадает с опытной, можно считать с большой вероятностью, отвечающей действительному составу расплава. Если, например, для системы $MeX_2 - MX$ установлено удовлетворительное совпадение опытной кривой кристаллизации MX с рассчитанной по модели (MX , M_2MeX_4), то это подтверждает наличие в расплаве слабо диссоциированного химического соединения M_2MeX_4 .

Следовательно, для области составов системы, которые примыкают к MX , расплав обнаруживает свойства идеальных смесей из MX и M_2MeX_4 . Такой прием впервые применен Флудом [64] к системе $KCl - MgCl_2$ [70]. Показано, что расплав, содержащий от 0 до 30 % $MgCl_2$, в основном состоит из ионов K^+ , Cl^- и $MgCl_4^{2-}$, которые образуют совершенный ионный раствор.

Активность хлорида калия в расплаве рассчитывалась по уравнению Шредера с использованием ионных долей в соответствии с теорией совершенных ионных растворов. Тот же результат будет получен, если оперировать рассчитанными по модели молярными долями, не принимая во внимание электролитическую диссоциацию солей.

Для системы $NaCl - MgCl_2$ приближенное совпадение расчета с опытом наблюдалось только при концентрациях хлорида магния от 0 до 18 %, а при больших концентрациях наблюдаются систематически увеличивающиеся расхождения, которые вполне резонно объяснены возрастающей диссоциацией комплексного соединения Na_2MgCl_4 [64]. Степень диссоциации комплексного соединения Na_2MgCl_4 приближенно можно оценить.

По диаграмме плавкости системы $NaCl - MgCl_2$ [71] кристаллы хлорида натрия находятся в равновесии с расплавом состава $1/3$ моля $MgCl_2$ и $2/3$ моля $NaCl$ при 805 К (532 °С). Используя второе приближение уравнения Шредера, найдем эффективную молярную долю хлорида натрия в расплаве $x_{эф}$, равной 0,337, по которой можно оценить константу равновесия реакции $2NaCl + MgCl_2 \rightleftharpoons Na_2MgCl_4$, следовательно, и свободную энергию Гиббса образования соединения.

Для указанного состава расплава количество молей хлорида магния находящихся в равновесии с соединением, обозначим n , количество молей хлорида натрия — $2n$, количество молей соединения $1/3 - n$. Отсюда эффективная молярная доля хлорида натрия

$$x_{эф} = \frac{2n}{2n + n + 1/3 - n} = \frac{n}{1/3 + n} \quad \text{и} \quad n = \frac{x_{эф}}{6(1 - x_{эф})}$$

При подстановке $x_{эф} = 0,337$ в уравнение получим $n = 0,0847$; отсюда количество молей $MgCl_2$ равно 0,0847, $NaCl$ — 0,1694 и Na_2MgCl_4 — 0,2486, а их молярные доли в смеси соответственно 0,1685, 0,337 и 0,4945. По этим величинам оценим константу равновесия (обратную ей величину):

$$K = \frac{x_{NaCl}^2 \cdot x_{MgCl_2}}{x_{Na_2MgCl_4}} = 0,0382.$$

Рассчитанная по константе свободная энергия образования соединения Na_2MgCl_4 при 1073 К составляет приблизительно — 29 кДж/моль, что близко к значению — 34 кДж/моль, вычисленному по модели.

Приемом, использованным в работе [64], несколько позднее в [35], было показано, что рассчитанные ветви кристаллизации хлорида щелочного металла совпадают с опытными ветвями соответствующих диаграмм плавкости и для многих других бинарных систем, если при расчете предполагается образование дискретного комплексного иона MeX_4^{2-} .

В системах $CsCl - MgCl_2$, $CsCl - MnCl_2$ и $RbCl - ZnCl_2$ при избытке хлорида щелочного металла в расплаве устойчивы комплексные ионы MeX_4^{2-} . В системе $CsCl - MnCl_2$ по термическому анализу дополнительно образуется конгруэнтно плавящееся соединение Cs_3MnCl_5 [33], которое, однако, при плавлении заметно распадается с образованием тетраэдрических комплексных ионов $MnCl_4^{2-}$ [35].

В сходной системе $CsCl - MgCl_2$ так же образуется аналогичное соединение Cs_3MgCl_5 [30], которое при плавлении диссоциирует на $CsCl$ и Cs_2MgCl_4 , поскольку в расплаве наблюдаются только частоты комбинационного рассеяния света, присущие комплексному иону $MgCl_4^{2-}$ [57]. По диаграммам плавкости систем $TiCl_3 - MCl$ ($M = Na, K, Rb, Cs$) [34] в системе $NaCl - TiCl_3$ образуется эвтектика вместо соединения Na_3TiCl_6 , в системе $KCl - TiCl_3$ — соединения K_3TiCl_6 и $KTiCl_4$, в системе $RbCl - TiCl_3$ — соединения Rb_3TiCl_6 и $RbTiCl_4$, в системе $CsCl - TiCl_3$ — соединения Cs_3TiCl_6 и $CsTiCl_4$. Расчет температур кристаллизации хлорида щелочного металла в зависимости от исходного состава показал, что в области от 100 до 80 % хлорида щелочного металла расчетная кривая совпадает с опытной для систем $NaCl - TiCl_3$ и $KCl - TiCl_3$, если помимо хлорида щелочного металла

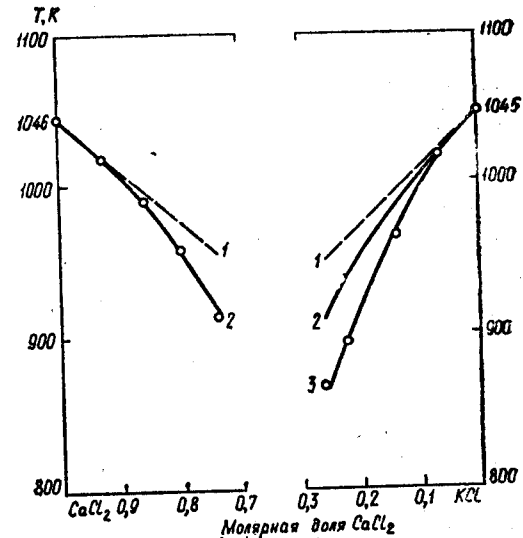


Рис. 7. Линии ликвидус системы $KCl - CaCl_2$, рассчитанные по уравнению Шредера по различным структурным моделям: 1 — $CaCl_2, KCl$; 2 — $CaCl_2, KCaCl_3$ и KCl, K_2CaCl_4 ; 3 — KCl, K_2CaCl_4 .

в расплаве образуется мало диссоциированный комплекс M_3TiCl_6 ; в системе $RbCl - TiCl_3$ — два комплекса Rb_3TiCl_6 и $RbTiCl_4$, в системе $CsCl - TiCl_4$ — один комплекс $CsTiCl_4$ [35]. Для хлорида трехвалентного титана, как видно, состав анионного комплекса зависит от размера и контрополяризующей силы катиона щелочного металла.

В ряде асимметричных солевых систем термическим анализом не обнаружено образование комплексного соединения M_2MeCl_4 , в связи с чем казалось маловероятным его наличие в расплаве. Использование уравнения Шредера позволяет выяснить эту неопределенность. Рассмотрим в качестве примера систему $CaCl_2 - KCl$. По термическому анализу в системе образуется единственное конгруэнтно плавящееся соединение $KCaCl_3$ и нет признаков, указывающих на образование соединения K_2CaCl_4 [80, 11]. Хотя температуры плавления хлоридов кальция и калия близки (772 и 771 °C), как и теплоты плавления (28,0 и 26,3 кДж/моль) [46, 45], ветвь кристаллизации $KCaCl_3$ со стороны хлорида калия более круто спадает, в результате чего температура кристаллизации эвтектики из $KCaCl_3$ и KCl расположена при более низкой температуре, чем эвтектики из $CaCl_2$ и $KCaCl_3$.

Ветвь кристаллизации хлорида кальция, рассчитанная по уравнению Шредера, совпадает с экспериментальной ветвью, если при расчете молярной доли хлоридов кальция принять расплав состоящим из $CaCl_2$ и $KCaCl_3$. Ветвь кристаллизации хлорида калия совпадает с рассчитанной, если принять расплав состоящим из K_2CaCl_4 и KCl (рис. 7).

При использовании результатов фазового термического анализа для предсказания существования комплексных соединений в расплавах целесообразно руководствоваться следующим. Если по термическому анализу в системе образуется конгруэнтно плавящееся комплексное соединение компонентов, то, учитывая равенство химических потенциалов соединения при температуре плавления (молярного и парциального молярного), его наличие в расплаве несомненно. Однако в расплаве соединение может быть диссоциировано (несингулярный максимум), а с повышением температуры может заметно распадаться на исходные компоненты. Установленное комплексное соединение в расплаве (например, с использованием спектральных методов исследования) может совершенно не проявляться на фазовой диаграмме. В этом случае энергетически выгодная упаковка лигандов вокруг комплексообразователя в расплаве не будет реализоваться в кристалле из-за пространственных затруднений.

Глава IV

ОБНАРУЖЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПО КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСПЛАВОВ СОЛЕВЫХ СИСТЕМ

1. Индивидуальные расплавленные соли

Концентрационную зависимость любого физико-химического свойства системы нельзя удовлетворительно объяснить без учета строения индивидуальных солей — компонентов системы в расплавленном состоянии. Для расплавов некоторых бинарных асимметричных солевых систем, в которых образование комплексных соединений не вызывает сомнения, наблюдается s-образная зависимость некоторых физико-химических свойств от состава. Это свидетельствует о протекании по крайней мере двух процессов при смешении компонентов, приводящих к изменению физико-химического свойства в противоположных направлениях.

Ограничимся кратким рассмотрением свойств и строения индивидуальных солей, тех, которые входят в солевые системы, рассматриваемые в следующей главе при расчете термодинамических характеристик комплексных соединений.

Свойства и строение расплавленных галогенидов щелочных металлов, особенно хлоридов, подробно изучены различными методами и с полным основанием их относят к ионным жидкостям. Что касается хлоридов цинка, магния, марганца, кобальта и свинца, которые рассматриваются в следующей главе как комплексообразователи, их свойства и строение специфичны для каждой соли.

Хлорид цинка. По рентгеноструктурному анализу хлорид цинка в кристаллическом состоянии относится к солям со слоистой решеткой (тип R^6). Слои цинка располагаются между удвоенными слоями хлора так, что ближайшим окружением цинка являются шесть атомов хлора [47].

Плавление хлорида цинка по данным [43] наступает при 317 ± 1 °C, однако в литературе приводятся более низкие значения: 305; 311; 313; 316 °C. Различные значения температур плавления скорее всего обусловлены различной чистотой применяемого препарата. Температура 316 °C найдена по скачку электропроводности при плавлении соли [36]. Плавление хлорида цинка сопровождается поглощением 10,25 кДж/моль [43], т. е. значительно меньшим в сравнении с хлоридами магния и кадмия, имеющих также слоистую решетку (43,93 и 31,76 кДж/моль соответственно) [45, 43]. Это свидетельствует о минимальной перестройке структуры хлорида цинка при фазовом переходе кристалл —

расплава. Подходящая при плавлении энергия приводит к значительному ослаблению связей между частицами как внутри слоев, так и между слоями и в итоге к некоторой разупорядоченности и увеличению мольного объема. В противоположность хлоридам других двухвалентных металлов, вязкость жидкого хлорида цинка заметно больше, о чем упоминается в некоторых статьях по термическому анализу солевых систем с участием хлорида цинка.

В справочнике по свойствам индивидуальных расплавленных солей [69] приведены данные по вязкости хлорида цинка при различных температурах. Вблизи температуры плавления вязкость очень большая, но с повышением температуры резко уменьшается. Повышенная вязкость расплавленного хлорида цинка в литературе рассматривается как основной аргумент в доказательство его ассоциированного состояния [51], и это правильно, поскольку ассоциация хлорида цинка отражается на многих физико-химических свойствах расплавов солевых систем с участием хлорида цинка. Для расплавленного хлорида цинка установлена своеобразная зависимость удельной электропроводности от температуры [36]. Электропроводность кристалла вблизи температуры плавления меньше $1 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, после плавления возрастает до $1,4 \cdot 10^{-3}$, затем непрерывно увеличивается с температурой так, что энергия активации электропроводности уменьшается от 109 до 79 кДж при 400 °C (см. рис. 8 [36]).

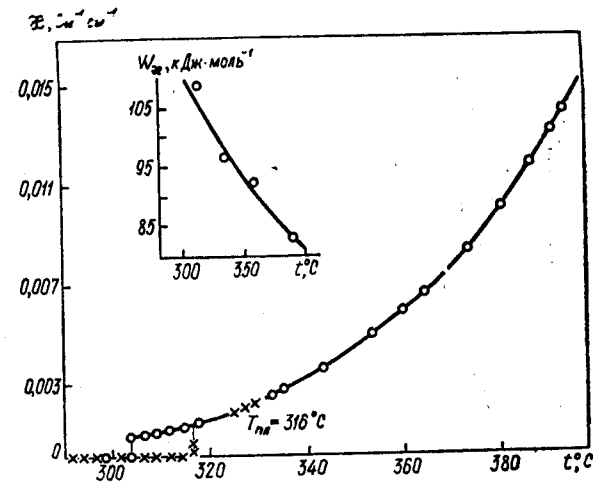
Для сопоставления укажем, что для жидкого хлорида кадмия энергия активации электропроводности не меняется с температурой и составляет 12,1 кДж [36]. Для выяснения структурных изменений при плавлении хлорида цинка использовались дифракционные методы исследования, электронные спектры поглощения и спектры комбинационного рассеяния света.

В работе [3] отмечается, что положение размытых максимумов кривой интенсивности на рентгенограммах жидкого хлорида цинка при температуре плавления совпадает с положением наиболее сильных рефлексов от кристаллического хлорида цинка. Это свидетельствует о сходстве структуры жидкого и кристаллического состояний. По-видимому, этим методом трудно обнаружить те сравнительно малые изменения в структуре хлорида цинка при фазовом переходе. Известно, что резкий сдвиг границ поглощения ультрафиолетовых спектров солей при переходе из твердого в расплавленное состояние связан только с изменением ионного окружения из-за позиционного нарушения при фазовом переходе.

Как показали результаты исследования электронных спектров поглощения хлорида цинка в температурной области, примыкающей к температуре его плавления, такой частотный сдвиг не наблюдается, а в точке плавления происходит излом на зависимости длина волны — температура, что свидетельствует о незначительном структурном изменении при переходе кристалл — расплав [93].

Спектр комбинационного рассеяния (СКР) расплавленного и кристаллического хлорида цинка впервые был получен Бусом [58] с использованием ртутной лампы. Обнаружена единственная частота $233 \pm 3 \text{ см}^{-1}$, которая сохраняется при изменении температуры от 350 до

Рис. 8. Электропроводность и энергия активации электропроводности хлорида цинка в кристаллическом и расплавленном состоянии



600 °C. Для кристаллического хлорида цинка обнаружена частота 232 ± 2 , что указывает на близость структур кристалла и расплава. Частота 230 см^{-1} для расплавленного хлорида цинка подтверждена последующими исследованиями [49, 21].

Недавно СКР расплавленного хлорида цинка был повторно изучен при температурах 350—500 °C с использованием новейшей аппаратуры и лазерного источника света [2]. Была обнаружена асимметричная полоса с максимумом при 230 см^{-1} в согласии с результатами предыдущих работ. Наблюдалось постоянство положения максимума и заметное изменение формы полосы с ростом температуры, при этом интенсивность максимума 230 см^{-1} незначительно снижается, интенсивность высокочастотного края растет, увеличивая тем самым асимметрию всей полосы. Эти особенности авторы [2] вполне обоснованно связывают с разрыхлением ассоциированной структуры жидкого хлорида цинка с ростом температуры, сопровождающимся увеличением количества ионов и, следовательно, повышением электропроводности [36]. Вполне вероятно, что наблюдаемая полоса представляет результат наложения близких частот, обусловленных валентными колебаниями $\text{Zn} - \text{Cl}$, которые изменяются с изменением окружения из атомов и ионов. Изменение характера полосы с ростом температуры может послужить основой для выявления перестройки структуры расплава, которая отражается на электропроводности и других свойствах. Ассоциированное состояние расплавленного хлорида цинка, как будет видно из дальнейшего, находит дополнительное подтверждение в концентрационной зависимости некоторых физико-химических свойств расплавов солевых систем.

Хлорид магния. Свойства расплавленного хлорида магния резко отличаются от свойств хлорида цинка. Большая теплота его плавления и высокая температура плавления несомненно связаны с существенной перестройкой структуры хлорида магния при фазовом переходе, а резкий скачок электропроводности при плавлении ($722 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$ для

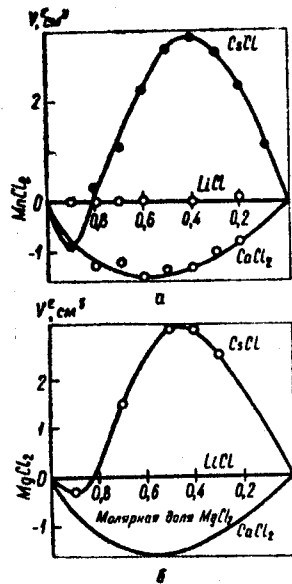


Рис. 9. Зависимость избыточного молярного объема V^E от состава расплава систем $MnCl_2 - CsCl$, $MnCl_2 - LiCl$, $MnCl_2 - CaCl_2$ (а), $MgCl_2 - CsCl$, $MgCl_2 - LiCl$ и $MgCl_2 - CaCl_2$ при 1073 К (б)

комбинационного рассеяния, которые обязаны колебаниям в многоатомных частицах. По-видимому, в смеси, состоящей из ионов магния и хлора, непрерывно возникают и разрушаются многоатомные образования типа $MgCl_n^{2-n}$.

На основе изучения СКР в широкой температурной области можно получить данные, которые при соответствующей обработке позволяют высчитать вероятную структуру расплава и ее изменение с ростом температуры.

Хлорид марганца (II). Хлорид двухвалентного марганца по многим свойствам близок к хлориду магния: один и тот же тип кристаллической решетки — ромбоэдрическая слоистая, близость температур и теплот плавления (650°C , $37,6$ кДж/моль [44]). В твердом состоянии хлориды магния и марганца образуют непрерывный ряд твердых растворов [7]; фазовые диаграммы систем $MgCl_2 - CsCl$ и $MnCl_2 - CsCl$ подобны [30, 33]. Это же имеет место в концентрационной зависимости избыточного молярного объема в бинарных системах с участием $LiCl$, $CaCl_2$ и $CsCl$ (рис. 9) [38]. Поскольку марганец относится к переходным металлам, строение его хлорида в расплавленном состоянии выяснено довольно подробно изучением электронных спектров поглощения (ЭСП)

особо чистого препарата), достигающий $1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [36], и последующее изменение электропроводности свидетельствуют о преимущественно ионном строении расплава.

До сих пор не установлено, из каких структурных элементов состоит расплав хлорида магния, хотя были высказаны некоторые предположения. Например, в работе [91], в которой рассматривалась структурная модель расплавов, содержащих хлорид магния, было принято, что расплав индивидуального хлорида магния содержит только ионы Mg^{2+} и $MgCl_4^{2-}$. В работе [63] с целью теоретически обосновать экспериментально определенную энтропию смешения компонентов асимметричных солевых систем типа $MeCl_2 - MCl$ принято при расчете по модели, что расплавленный хлорид магния состоит только из ионов Mg^{2+} и ионов хлора и исключается образование дискретных ионов $MgCl_4^{2-}$. При таком допущении хлорид магния должен обладать большой электропроводностью и не иметь СКР.

В работе [57] по раман-спектроскопическому исследованию структурных свойств твердого и расплавленного состояния систем хлорид магния — хлориды щелочных металлов установлено, что индивидуальный расплавленный хлорид магния имеет несколько частот

По данным работы [5] (в которой приводятся ссылки на предыдущие работы по исследованию спектров и координации ионов марганца (II) в хлоридных расплавах) в расплаве $MnCl_2 - CsCl$ при $MnCl_2$ моль/л зафиксирован дискретный тетраэдрический комплексный ион $MnCl_4^{2-}$, находящийся в окружении избыточных внешнесферных ионов цезия и хлора. Для индивидуального расплавленного хлорида марганца полоса ЭСП расположена в области тетраэдрической координации марганца. Следовательно, при плавлении кристаллического хлорида марганца, в котором ионы марганца находятся в поле слабо искаженного октаэдра, происходит изменение координации до тетраэдрической. По мнению авторов [5], строение расплава хлорида марганца представляется в виде квазиупорядоченной структуры, в которой равноценные атомы марганца находятся в тетраэдрическом окружении и связаны между собой посредством «мостиковых» хлоров.

Хлорид кобальта. По справочным данным [43, 44], температура плавления хлорида кобальта превышает температуру плавления хлорида марганца на 90°C , а теплота плавления только на $0,8$ кДж/моль. По данным термического анализа хлорид кобальта образует с хлоридом марганца непрерывный ряд твердых растворов, с хлоридом цезия такие же три конгруэнтно плавящиеся соединения, как хлорид марганца [7, 98, 33]. Однако его комплексообразующая способность в расплаве все же выше, чем у хлорида марганца. Энтальпия смешения $CoCl_2$ с $MnCl_2$ при 810°C составляет $-0,33$ кДж/моль [87].

Особенно широко изучены электронные спектры поглощения расплавов хлорида кобальта в расплавленных солях. По данным табл. 21 в работе [6] по спектроскопии расплавленных солей, хлорид кобальта образует тетраэдрические комплексы в расплавленных хлоридах калия, рубидия, цезия, магния, кадмия и свинца, а также в расплавленной смеси хлоридов калия и лития. В индивидуальном расплавленном хлориде кобальта также установлено ЭСП тетраэдрическое окружение иона кобальта хлор-ионами.

Хлорид свинца. По сравнению с рассмотренными хлоридами двухвалентных металлов хлорид свинца характеризуется меньшей склонностью к комплексообразованию и более простой структурой в расплавленном состоянии. Согласно [42], хлорид свинца плавится при $495 \pm 3^\circ\text{C}$ с поглощением $31,4$ кДж/моль. По данным термического анализа хлорид свинца образует с хлоридами калия, рубидия и цезия следующие конгруэнтно плавящиеся химические соединения: KPb_2Cl_5 , $RbPb_2Cl_5$, $RbPbCl_3$, $RbPbCl_2$ и инконгруэнтно плавящиеся: K_2PbCl_4 , Rb_2PbCl_4 [7, 12]. Однако прочность этих комплексных соединений в расплаве мала по сравнению с соответствующими соединениями, образуемыми хлоридами магния, марганца и кобальта, что следует из сопоставления значений энтальпий смешения солей указанных металлов, например с хлоридом цезия. Для эквимольного соотношения компонентов для $PbCl_2 - CsCl$ на 1 моль — $9,4$; $MgCl_2 - CsCl$ — $21,4$; $MnCl_2 - CsCl$ — $22,5$ и для $CoCl_2 - CsCl$ — $24,9$ кДж/моль [29].

В первом исследовании по СКР расплавленного хлорида свинца [55], по-видимому, из-за недостаточной чувствительности аппарату-

ры не был обнаружен какой-либо спектр, хотя для кристаллического состояния выявлена частота, соответствующая колебаниям в молекуле $PbCl_2$.

В работе [86] в расплаве хлорида свинца выявлены две частоты, которые отнесены к валентному и деформационному колебаниям в пирамидальном ионе $PbCl_3^-$. Как известно, в твердом состоянии как хлорид, так и бромид свинца обладают униполярной анионной проводимостью [102]. Естественно ожидать, что электропроводность хлорида свинца в расплавленном состоянии будет обуславливаться в основном ионами хлора. Для выяснения этого вопроса начиная с 1937 г. [104] было проведено несколько исследований по определению чисел переноса ионов в индивидуальном расплавленном хлориде свинца [18, 61], которые детально рассмотрены в работе [10].

Для схемы полной диссоциации хлорида свинца на иона Pb^{2+} и Cl^- найдены следующие числа переноса: $n_{Cl^-} = 0,76-0,80$ и $n_{Pb^{2+}} = 0,24-0,20$. Если при расчете принять переносчиками тока ионы $PbCl^+$ и Cl^- , то число переноса хлор-иона будет ближе к единице. Однако, как отмечено в работе [10], в общем случае числа переноса не дают однозначного ответа о схеме ионного строения расплава. Числа переноса имеют строго определенное содержание только тогда, когда наличие в расплаве определенных ионов доказано другими независимыми методами.

При учете всех свойств расплавленного хлорида свинца наиболее вероятно принять ионы Pb^+ и $PbCl_2^+$, Cl^- его основными структурными составляющими.

2. Концентрационная зависимость некоторых физико-химических свойств расплавов бинарных солевых систем

Молярный объем. Смеси жидкостей, у которых молярный объем аддитивно складывается из молярных объемов компонентов, по этой характеристике, как известно, относятся к простейшим или идеальным растворам. Среди расплавленных солевых смесей с общим катионом или анионом иногда наблюдается линейная зависимость молярного объема от состава, конечно, с той точностью, которая достигается при использовании пикнометрического или гидростатического метода.

Отклонение от аддитивности молярных объемов обусловлены различной структурой индивидуальных расплавленных солей, например, степенью их электролитической диссоциации. Но, как правило, заметные величины избыточного молярного объема связывают с образованием новых структурных элементов в расплаве при взаимодействии компонентов смеси — комплексных частиц.

Смеси хлорида свинца с расплавленными хлоридами калия, рубидия и цезия. Они характеризуются положительными избыточными молярными объемами, возрастающими при переходе от хлорида калия к хлориду цезия, а максимум отклонения расположен примерно при эквивалентном составе смеси [100]. Положительный избыточный молярный

объем можно объяснить следующим образом. Образование сложных комплексных ионов приводит к некоторому локальному сжатию, но благодаря их отталкиванию из-за одноименных зарядов, происходит в итоге увеличение объема. Стягивающая роль катионов, естественно, уменьшается при переходе от калия к цезию и поэтому увеличивается избыточный объем.

Смеси хлорида цинка и хлорида кадмия с хлоридом таллия. Хлорид

цинка в расплавленном состоянии является ассоциированной жидкостью с очень малой степенью электролитической диссоциации, следовательно, похож на молекулярные жидкости, но существенно отличается от них высокой вязкостью, обязанной существованию многократных связей между молекулами.

Введение в расплав хлорида цинка, например, хлорида таллия, по поведению очень схожего с хлоридом калия, приводит к разрыву связей между молекулами хлорида цинка и увеличению общей ионизации расплава, следствием чего является сжатие. Образующиеся комплексные ионы, например $ZnCl_4^{2-}$, при этом увеличивают объем. Эти два процесса, противоположно изменяющие объем — разрушение ассоциатов, сопровождающееся ионизацией, и образование многоатомных комплексных частиц — дают s-образную зависимость молярного объема от состава смеси (рис. 10) [37]. Такая же s-образная зависимость избыточного молярного объема наблюдается для системы $MgCl_2 - KCl$ [96].

Хлорид кадмия, как и расплавленный хлорид магния, относят к частично ассоциированным жидкостям, однако характер ассоциации у них несомненно иной, чем у расплавленного хлорида цинка. В противоположность хлориду цинка их электропроводность при плавлении резко увеличивается до больших значений, а затем возрастает с температурой так, что энергия активации электропроводности не меняется [36]. За этим, что роль ассоциации индивидуальных расплавленных солей учитывалась ранее при классификации солевых систем по избыточным термодинамическим свойствам [23, 10, 24]. Бинарные солевые системы с общим анионом были разделены на четыре типа, из них третий тип — растворы из ассоциированных компонентов без химического взаимодействия и четвертый тип — растворы из ассоциированных компонентов с химическим взаимодействием.

Сжимаемость. При термодинамическом рассмотрении объема и адiabатической сжимаемости расплавленных солей вытекает, что между этими свойствами должна существовать корреляция — положительному избыточному молярному объему (V^E) должна соответствовать положительная избыточная сжимаемость (β^E), а отрицательному избыточному объему — отрицательная сжимаемость.

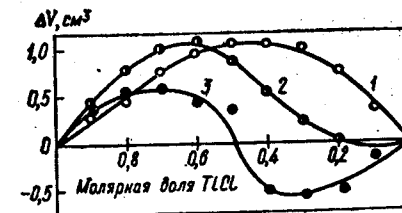


Рис. 10. Зависимость избыточного молярного объема ΔV от состава расплава систем $TlCl - PbCl_2$ (1), $TlCl - CdCl_2$ (2) и $TlCl - ZnCl_2$ (3) при 773 K

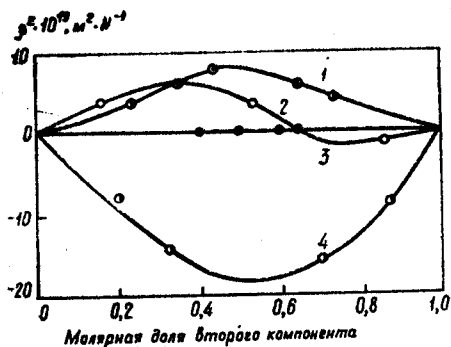


Рис. 11. Типовые изотермы избыточной сжимаемости расплавов бинарных систем: 1 — PbCl_2 — CsCl при 173 К; 2 — KCl — MgCl_2 при 1173 К; 3 — PbBr_2 — PbCl_2 при 873 К; 4 — BaCl_2 — MgCl_2 при 1173 К

Поскольку адиабатическая сжимаемость доступна экспериментальному определению, так как есть простая функция скорости ультразвука в расплаве и его плотности, ее определение было проведено как для индивидуальных расплавленных солей, так и расплавленных солевых систем различного типа.

Наиболее обширные экспериментальные определения сжимаемости проведены начиная с 1966 г. румынскими исследователями [94, 95, 99, 100, 101, 103]. Заметим, что теоретические основы адиабатической и изотермической сжимаемости жидкостей были развиты ранее. Наиболее полный обзор по сжимаемости расплавов бинарных солевых систем приведен в работе [50], где по аналогии с избыточным молярным объемом приведены четыре вида изотерм избыточной сжимаемости для бинарных солевых систем с общим ионом: нулевая β^E , положительная, отрицательная и положительно-отрицательная (s-образная) (рис. 11 [50]).

Для систем CdCl_2 — KCl адиабатическая сжимаемость имеет максимальное значение при составе, отвечающем комплексному соединению K_2CdCl_4 , как следует из табличных данных [94]. По-видимому дискретные анионные комплексы CdCl_4^{2-} обуславливают большой избыточный молярный объем, следовательно, и избыточную адиабатическую сжимаемость.

Электропроводность. Эталон электропроводности расплавов солевых систем, с которым можно было бы сопоставлять электропроводность, экспериментально определенную для любых бинарных систем, еще не предложен, хотя для симметричных солевых систем с общим ионом в работе [32] рекомендовано уравнение

$$\lambda^0 = x_1^2 \lambda_1^0 + x_2^2 \lambda_2^0 + 2x_1 x_2 \lambda_1^0, \quad (IV.1)$$

в котором x_1 и x_2 — молярные доли компонентов; λ^0 — молярная электропроводность солевой смеси; λ_1^0 и λ_2^0 — молярные электропроводности индивидуальных расплавленных солей, которые обозначены так, что $\lambda_1^0 < \lambda_2^0$. Для асимметричных бинарных систем, которые здесь рассматриваются, используется уравнение аддитивности

$$\lambda^0 = x_1 \lambda_1^0 + x_2 \lambda_2^0 \quad (IV.2)$$

ва неимением более обоснованного.

Поскольку избыточный молярный объем, несомненно, является следствием образования комплексных ионов при взаимодействии компонентов, а комплексные ионы, естественно, имеют меньшую подвиж-

ность, т. е. слабо участвуют в переносе зарядов, то следует ожидать корреляцию между избыточным молярным объемом и избыточной уже отрицательной молярной электропроводностью смешанного расплава.

Наглядным критерием такой корреляции служит система MnCl_2 — CsCl при 1075 К, как видно на рис. 12, построенному по измерениям плотности и электропроводности, выполненными в работе [60]. Примечательно, что максимумы избыточного объема (ΔV) и избыточной электропроводности ($-\Delta\lambda$) расположены при одном и том же составе смеси (~40 — 45 % MnCl_2), при котором энтальпия смешения и интегральная энергия Гиббса тоже максимальны [29].

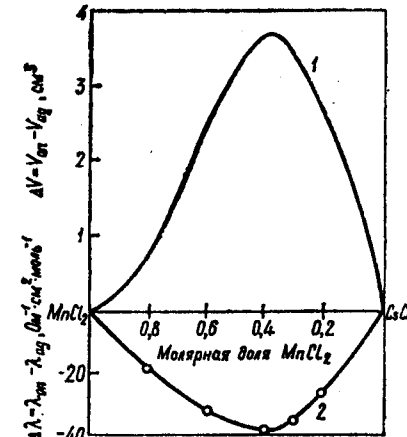


Рис. 12. Зависимость избыточного молярного объема ΔV (1) и избыточной электропроводности $\Delta\lambda$ (2) от состава расплава системы CsCl — MnCl_2 при 1075 К

Числа переноса ионов. Экспериментальное определение чисел переноса ионов в расплавленных солях и солевых смесях весьма сложное, поэтому работ в этом плане выполнено сравнительно мало.

Рассмотрим работы, относящиеся к системе PbCl_2 — KCl , системе MgCl_2 — KCl и криолито-глиноземному расплаву. Впервые Лоренц и Рюкштул [75] показали, что перенос ионов, содержащих свинец, в системе PbCl_2 — KCl при 415 °С зависит от соотношения компонентов; при эквимольном составе убыль свинца в катодном отделении (которое было отделено от анодного пространства фарфоровой диафрагмой) почти совпадал с количеством свинца, выделенного на катоде. Следовательно, через диафрагму свинец перемещался одновременно в катодном и анодном направлении, а это возможно, если он присутствовал в расплаве в катионной и анионной форме, например в виде PbCl^+ и PbCl_3^- .

При соотношении хлорида калия к хлориду свинца 4 : 1 убыль хлорида свинца в катодном пространстве в 1,6 раза превышала количество катодно осажденного свинца. Следовательно, в этом случае хлорид свинца переносился током из катодного пространства в анодное отделение в виде анионных комплексов, например, PbCl_3^- , PbCl_4^{2-} .

Неоднократно предпринимались попытки определить числа переноса ионов в расплавленном карналлите, и только в работе [1] удалось получить воспроизводимые и надежные результаты. В этой работе применялся бездиафрагменный электролизер с тремя отделениями, ранее предложенный Избековым [68]. Для расплавленного карналлита, отвечающего составу $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2$, число переноса магния оказалось равным $n_{1/2\text{Mg}^{2+}} = 0,14$, соответственно для иона калия $n_{\text{K}^+} = 0,49$. Для расплавов состава $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$ и $\text{MgCl}_2 \cdot 2,5\text{KCl}$ число переноса ионов магния оказалось нулевым, соответственно для ионов калия $n_{\text{K}^+} = 0,72$ и 0,79.

В расплавах, содержащих более 50 % $MgCl_2$, вероятно, магний присутствует в виде ионов $MgCl^+$ и $MgCl_3^-$, а в бедных по хлориду магния расплавах весь магний заключен в малоподвижные анионные комплексы, например $MgCl_4^{2-}$.

С момента открытия и освоения промышленного способа получения алюминия электролизом криолитно-глиноземного расплава были проведены многочисленные исследования физико-химических свойств этих систем и высказаны самые различные соображения о строении расплава. Однако только после того, как Френк и Фостер [65] провели измерения чисел переноса натрия, фтора и алюминия, применив радиоактивные изотопы этих элементов, картина строения расплава прояснилась. Электролизер для опытов состоял из трех отделений, из них среднее отделение, в которое вводили поочередно радиоактивные изотопы, отделялось от каталита и анолита диафрагмой из сильно прокаленного оксида алюминия или горячепрессованного нитрида бора. С той и другой диафрагмой получены совпадающие результаты. Установлено, что почти весь ток переносится ионами натрия; миграции натрия от катода к аноду не происходило. Около 1 % тока переносилось от катода к аноду анионом, в котором отношение фтора к алюминию было 2 : 1, т. е., вероятно, анионом $AlOF_2^-$. Из этих данных следует, что в расплавах системы $Al_2O_3 - Na_3AlF_6$ совершенно нет свободных ионов Al^{3+} , Al^{2+} , Al^+ , O^{2-} , F^- . Результаты этих исследований дали возможность получить ценные рекомендации, касающиеся режима технического электролиза глинозема.

3. Исследование структуры расплавов двойных асимметричных систем методом колебательной спектроскопии

Распространено мнение, что выяснение структуры расплавленных солей и солевых смесей возможно только с использованием сочетания структурно определяющих методов. Однако при этом дополнительно следует учитывать известные физические и физико-химические свойства индивидуальных солей и их смесей в зависимости от исходного состава.

В случае относительно разбавленных растворов солей переходных металлов в расплавленных смесях солей металлов с закрытыми электронными оболочками с помощью электронных спектров поглощения удается однозначно установить состав и строение комплексных ионов, образуемых ионами переходных металлов. Когда необходимо выяснить структуру бинарной солевой смеси во всем интервале состава, при этом в расплаве образуются комплексные соединения; снятием только спектров поглощения и комбинационного рассеяния света трудно установить структуру системы в целом.

При избытке лиганда максимально координированный анионный комплекс четко фиксируется пиком в спектре комбинационного рассеяния, который не меняет своего положения до стехиометрического состава смеси. Однако при больших концентрациях компонента-комплекс-

сообразователя спектр непрерывно изменяется, что трудно объяснить. Состояние исследований по колебательной спектроскопии солевых расплавов приведено в работе [6].

Ограниченные возможности колебательной спектроскопии для установления структуры солевых расплавов рассмотрим на примере двух систем $MnCl_2 - CsCl$ [59] и $MgCl_2 - MCl$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$) [57]. В работе [59] был получен спектр комбинационного рассеяния и спектр абсорбции света для различных составов солевой смеси от 8 до 100 % $MnCl_2$.

Дополнительно подтвердилось наличие дискретного анионного комплекса $MnCl_4^{2-}$ в области концентраций $MnCl_2$; $0 < x_{MnCl_2} \leq 0,33$, как было установлено ранее для системы $MnCl_2 - KCl$. Частота симметричных колебаний в комплексе $MnCl_4^{2-}$ в этом диапазоне состава не менялась, а ее сдвиг начинался только вблизи 33 % $MnCl_2$. Если исходить из известного правила, что увеличение координационного числа ведет к понижению частоты симметричных колебаний, то можно дать следующую схему координационных изменений соединений в расплаве при повышении содержания хлорида марганца: $0 < x_{MnCl_2} < 0,33$ — комплексы $MnCl_4^{2-}$; $0,33 < x_{MnCl_2} < 0,50$ — $MnCl_4^{2-} \rightarrow MnCl_3^-$; $0,50 < x_{MnCl_2}$ — частицы с октаэдрической координацией решетчатоподобной структуры с мостиковыми хлорами. Эта модель, однако, не объясняет s-образную форму зависимости спектра адсорбции от состава и увеличение молярного коэффициента поглощения с ростом содержания $MnCl_2$ [59].

Промежуточная модель, которая лучше объясняет результаты адсорбционной спектроскопии, рассматривает структурные изменения вследствие Cl-мостиковых соединений без изменения координационного числа. Основная тетраэдрическая координация при всех составах: $0 < x_{MnCl_2} < 0,33$: $MnCl_4^{2-}$ частицы; $0,33 < x_{MnCl_2} < 0,50$: линейные мостики ($MnCl_4^{2-} \rightarrow MnCl_3^- \rightarrow MnCl_{3n+1}^{-(n+1)}$); $0,50 < x_{MnCl_2}$: превращение из линейных в трехмерные мостиковые соединения.

Постоянство положения адсорбционного максимума в области $0,33 < x_{MnCl_2} < 0,5$ согласуется с изменением поля лигандов, связанного с увеличением линейной полимеризации. Также становится понятным возрастание молярного поглощения с повышением содержания $MnCl_2$ как следствие разрушения тетраэдрической координации и появления мостиковых связей в трех направлениях, что предпочтительнее, чем переход в октаэдрическую координацию. Эта модель предполагает сходство колебательных спектров расплавленного и твердого $MnCl_2$, где ион Mn^{2+} находится в октаэдрической координации. Низкая вязкость чистого расплавленного $MnCl_2$ показывает, что пространственные мостиковые связи в нем менее распространены, чем в SiO_2 и $ZnCl_2$.

В связи с изложенным следует придерживаться точки зрения о качественном различии спектров в смесях $MnCl_2 - CsCl$ выше и ниже 33 % $MnCl_2$. Относительно сильные пики изолированных $MnCl_4^{2-}$ ниже 33 % $MnCl_2$ — доминирующие, в то время как пики выше 33 %, вероятно, являются следствием сильно разупорядоченной структуры.

В работе [57] по спектроскопическому исследованию структуры расплавов систем хлорид магния — хлориды щелочных металлов были сняты спектры комбинационного рассеяния при 650 °С пяти систем при соотношении хлорида щелочного металла к хлориду магния: 4 : 1, 3 : 1, 2 : 1, 1 : 1 и для системы с хлоридом цезия дополнительно при 0,5 : 1. Эти же смеси изучались в кристаллическом состоянии с тем, чтобы выяснить вероятную связь между структурами смеси в кристаллическом и расплавленном состояниях.

Область состава $0 < x_{\text{MgCl}_2} \leq 0,33$. Для всех систем, за исключением $\text{MgCl}_2 - \text{LiCl}$, при содержании хлорида магния 20; 25 и 33 % обнаружен единственный ярко выраженный пик при частоте 251 см^{-1} для смесей MgCl_2 с CsCl , RbCl , KCl , а для системы $\text{MgCl}_2 - \text{NaCl}$ — при 248 см^{-1} . Частота $250 \pm 2 \text{ см}^{-1}$ обязана симметричным колебаниям тетраэдрического анионного комплекса, как и в некоторых других изученных асимметричных солевых системах. Этому анионному комплексу на фазовых диаграммах соответствует конгруэнтно плавящееся соединение M_2MeCl_1 .

В выявленных термическим анализом соединениях CsMgCl_4 , Cs_3MgCl_5 и Rb_3MgCl_5 в кристаллическом состоянии обнаружены частоты, соответствующие аниону MgCl_4^{2-} , который сохраняется при переходе в расплавленное состояние. Следовательно, плавление указанных соединений приводит к стабилизации тетраэдрического комплекса. В рассматриваемой области составов структуроопределяющим является комплекс MgCl_4^{2-} , как и в системе $\text{MnCl}_2 - \text{CsCl}$. Это не неожиданно, учитывая большое сходство по ряду свойств MgCl_2 и MnCl_2 .

Особенности спектра расплавов при эквимольном соотношении компонентов. При изменении состава солевой смеси с 33 до 50 % MgCl_2 для систем $\text{MgCl}_2 - \text{CsCl}$, $\text{MgCl}_2 - \text{RbCl}$ и $\text{MgCl}_2 - \text{KCl}$ наблюдалось изменение спектра: резко выраженный пик при 33 % заменялся более сложным, в котором выявляются две близкие частоты, например, для системы $\text{MgCl}_2 - \text{CsCl}$ 250 и 225 см^{-1} , и имеет место заметное увеличение полуширин. При концентрациях хлорида магния выше 33 %, вероятно, появляются дополнительно частоты, обязанные колебаниям в новых комплексных частицах.

Новой комплексной частицей авторы предположительно считают анионный комплекс $\text{Mg}_2\text{Cl}_7^{2-}$, находящийся в равновесии с MgCl_4^{2-} . Снятие спектров поглощения расплавов рассмотренных систем, возможно, позволило бы выяснить структуру для более широкой области составов.

Глава V

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ РАСПЛАВА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ БИНАРНЫХ АСИММЕТРИЧНЫХ СОЛЕВЫХ СИСТЕМ ТИПА $\text{MeX}_2 (\text{A}) - \text{MX} (\text{B})$

Для расплавов солевых смесей, образованных из галогенидов щелочных металлов, структурными составляющими являются ионы. Это доказывается изучением индивидуальных расплавленных солей и их смесей методом рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов [3]. Функции радиального распределения показывают чередование зарядов. Распределение ионов в пространстве определяется не только кулоновским взаимодействием ионов, но и поляризационным воздействием катиона на анион, а также неполярным взаимодействием (силы Лондона).

Учет только последних двух видов взаимодействия позволил Ламдену [73] вычислить энтальпию смешения галогенидов щелочных металлов и получить хорошее совпадение с известными опытными значениями [24].

Применительно к расплавам бинарных асимметричных солевых систем с общим анионом, образованных галогенидами двухвалентных металлов и галогенидами щелочных металлов типа $\text{MeX}_2 (\text{A}) - \text{MX} (\text{B})$, определение структуры расплава сложнее. В этом случае под структурой расплава подразумевается такой набор структурных элементов (форм), которым можно выразить сочетание структурных элементов для любого состава смеси от одного индивидуального компонента до другого. Конечно, совсем не обязательно, чтобы какой-либо структурный элемент присутствовал при всех составах. Для такого типа солевых систем, расплавы которых обладают значительной электропроводностью, действительными структурными элементами являются простые и комплексные ионы, как продукты электролитической диссоциации солей и комплексных соединений. Выяснение истинного набора структурных элементов и определение содержания каждого при различном составе системы представляет чрезвычайно сложную задачу, решение которой может быть достигнуто при использовании различных физических, физико-химических и структурно-определяющих методов исследования.

Поскольку излагаемый ниже метод определения структуры расплава основывается на его известных из опыта термодинамических свойствах как общих, так и парциальных, которые при этом используются как критерий достоверности конечных результатов, за структурные элементы приняты отдельные соли — компоненты системы и продукты

их взаимодействия между собой — комплексные соединения различного состава.

В расчетах оперировали с молярными долями структурных элементов, не принимая во внимание их электролитическую диссоциацию, которая несомненно происходит. Это связано со следующими обстоятельствами. Во-первых, степень электролитической диссоциации неизвестна и не поддается оценке; во-вторых, оперирование с ионными долями требует знания стандартного состояния, которое для ионов не имеет физического смысла и, в-третьих, экспериментально определяемые парциальные термодинамические свойства компонентов системы, которые используются при расчетах, относятся к молям компонентов. Излагаемая ниже схема расчета содержания структурных элементов, в зависимости от исходного состава системы, основывалась на сочетании постулируемой модели расплава с надежными экспериментальными термодинамическими данными системы: интегральной свободной энергии Гиббса, энтальпии и энтропии образования расплава из компонентов, а также парциальной свободной энергии компонента — комплекссообразователя для всей области составов системы.

1. Метод расчета

Поскольку в солевых системах с химическим взаимодействием компонентов имеется термодинамическое равновесие между структурными элементами расплава — между комплексами и компонентами в свободном состоянии — мы можем предполагать, что химический потенциал любой структурной формы раствора передается уравнением

$$\mu_i = \mu_{i,x_i=1}^0 + RT \ln x_i, \quad (V.1)$$

где x_i — молярная доля i -структурного компонента, которая определена относительно всех сосуществующих структурных форм. Для первого компонента, который выступает как комплексобразующий агент, его термодинамическая активность, определенная экспериментально, должна быть равна концентрации свободной, не связанной в комплекс части, выраженной в молярной доле относительно всех существующих структурных форм. Это условие должно рассматриваться как критерий достоверности предполагаемой модели расплава.

Модель MeX_2 (A), $MMeX_3$ (AB), M_2MeX_4 (AB₂), MX (B). Рассмотрим бинарную солевую систему с асимметрично заряженными ионами типа MeX_2 (компонент A) — MX (компонент B), т. е. расплав, образованный галогенидами двухвалентного и одновалентного металлов. Компоненты A и B образуют в расплаве комплексные соединения AB и AB₂. Существование координационно насыщенного соединения M_2MeX_4 в расплаве установлено спектральными методами исследования.

Когда компонента A мало в расплаве, тетраэдрический комплексный ион MeX_4^{2-} в нем преобладает. При последующих расчетах будем оперировать одним молем исходной солевой смеси. При каком-либо

исходном составе в смеси имеется n_1 молей A, n_2 молей B, n_3 молей AB и n_4 молей AB₂. Очевидно, условие материального баланса

$$n_1 + n_3 + 2n_4 = 1, \quad (V.2)$$

уравнение относительно исходного состава

$$n_1 + n_3 + n_4 = N_A. \quad (V.3)$$

Молярные доли структурных элементов A, B, AB и AB₂ при равновесии находятся из выражений

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + n_4}. \quad (V.4)$$

Стандартная свободная энергия образования соединения AB из компонентов может быть выражена через константу равновесия или константу нестойкости

$$\Delta G_{AB} = RT \ln K_1.$$

При этом

$$K_1 = \frac{x_1 x_2}{x_3} = \frac{n_1 n_2}{n_3 (n_1 + n_2 + n_3 + n_4)}. \quad (V.5)$$

Аналогично для соединения AB₂

$$K_2 = \frac{x_1 x_2^2}{x_4} = \frac{n_1 n_2^2}{n_4 (n_1 + n_2 + n_3 + n_4)^2}. \quad (V.6)$$

Если K_1 и K_2 определены независимо, тогда можно найти n_1 , n_2 , n_3 и n_4 , следовательно, x_1 , x_2 , x_3 , x_4 при различном начальном составе (N_1) совместным решением уравнений (V.2), (V.5) и (V.6), при этом заранее можно задавать значения n_1 или n_2 , поскольку они изменяются от 0 до 1.

Определение K_2 . Для нахождения K_2 достаточно оценить $\Delta G_{AB_2}^0$.

При малых концентрациях компонента A, т. е. при большом избытке компонента B, в соответствии с уравнением (V.6) практически весь компонент A будет находиться в виде соединения AB₂. Из опыта известна зависимость $\Delta \bar{G}_A$ от состава для области малых значений N_A . Для нахождения $\Delta G_{AB_2}^0$ можно составить термодинамический цикл, приняв, что весь вводимый в расплав компонент A входит в комплексное соединение.

Уравнение цикла следующее:

$$\Delta \bar{G}_{A, N_A \rightarrow 0} = RT \ln \frac{N_A}{1 - 2N_A} + \Delta G_{AB_2}^0 - 2RT \ln \frac{1 - 3N_A}{1 - 2N_A}.$$

Изменением свободной энергии при возвращении в раствор освобожденного компонента B $\left(2RT \ln \frac{1 - 3N_A}{1 - 2N_A}\right)$ можно пренебречь как малой величиной. С учетом последнего предыдущее уравнение примет вид

$$\Delta G_{AB_2}^0 \approx \Delta \bar{G}_A - RT \ln \frac{N_A}{1 - 2N_A}. \quad (V.7)$$

Таблица 3. Стандартная свободная энергия образования K_2CoCl_4 ($\Delta G^0_{K_2CoCl_4}$) при различных составах расплавленной смеси (N_{CoCl_2}) в системе $CoCl_2 - KCl$ при 1073 К (кДж/моль)

N_{CoCl_2}	$-\Delta \bar{G}_{CoCl_2}$	$RT \ln \frac{N_{CoCl_2}}{1 - N_{CoCl_2}}$	$-\Delta G^0_{K_2CoCl_4}$	$-\bar{G}^E_{CoCl_2}$
0,001	124,26	61,63	62,63	62,63
0,003	114,64	51,78	62,86	62,80
0,007	107,11	44,14	62,97	62,84
0,020	97,49	34,54	62,95	62,59
0,050	88,70	25,78	62,91	—
	Среднее		62,9	62,8

Проведем расчет $\Delta G^0_{AB_2}$ по экспериментальным данным $\Delta \bar{G}_A$ для системы $CoCl_2 - KCl$, которая ранее была изучена методом электродвижущих сил [66], чтобы показать пригодность уравнения (V.7).

Поскольку при больших разбавлениях молярная доля $CoCl_2$ (N_{CoCl_2}) практически совпадает с молярной долей соединения K_2CoCl_4 , то полученное среднее значение $\Delta G^0_{K_2CoCl_4}$ (—62,9 кДж/моль) хорошо совпадают с величиной парциальной избыточной свободной энергии $\bar{G}^E_{CoCl_2}$ (—62,8 кДж/моль) (табл. 3).

В случае менее прочных соединений наблюдается некоторое снижение величины $\Delta G^0_{AB_2}$ по мере уменьшения N_A . Естественно, следует использовать предельное значение $\Delta G^0_{AB_2}$ при $N_A \rightarrow 0$.

Трудность определения $\Delta G^0_{AB_2}$ возникает при отсутствии измерений $\Delta \bar{G}_A$ при малых значениях N_A . Однако, если пересчитать $\Delta \bar{G}_A$ в \bar{G}^E_A и построить зависимость \bar{G}^E_A от N_A в различных масштабах по N_A , то получим веер сходящихся кривых, по которым надежной экстраполяцией находим \bar{G}^E_A при $N_A = 0$, которая равна $\Delta G^0_{AB_2}$.

Определение K_1 . Осуществим термодинамический цикл, включающий следующие ступени: образование раствора из 0,5 молей А и 0,5 молей В; мысленное разделение раствора на равновесные составляющие А, В, АВ и АВ₂ и разложение АВ и АВ₂ на исходные компоненты. Суммирование изменений свободных энергий в цикле приводит к выражению

$$0,5\Delta \bar{G}_A + 0,5\Delta \bar{G}_B = n_1 RT \ln \frac{n_1}{\Sigma n} + n_2 RT \ln \frac{n_2}{\Sigma n} + n_3 RT \ln \frac{n_3}{\Sigma n} + n_4 RT \ln \frac{n_4}{\Sigma n} + n_3 RT \ln K_1 + n_4 RT \ln K_2. \quad (V.8)$$

Когда известно K_2 совместным решением уравнений (V.2), (V.5), (V.6) и (V.8) для условия, когда $n_1 + n_3 + n_4 = 0,5$, можно найти K_1 .

При известных K_1 и K_2 совместным решением уравнений (V.2), (V.5) и (V.6) находим n_1, n_2, n_3, n_4 , следовательно, и x_1, x_2, x_3, x_4 , т. е. молярные доли всех равновесных форм при различных исходных составах. Отметим, что математические задачи решались с использованием ЭВМ.

Возможность дополнительного подтверждения достоверности рассматриваемой модели заключается в сопоставлении рассчитанных значений интегральных энтропий и энтальпий смешения с опытными величинами. При этом опытная энтальпия смешения находится калориметрированием процесса смешения, а опытная интегральная энтропия — по разности между энтальпией и интегральной свободной энергией образования раствора из компонентов [29].

Изменение свободной энергии при образовании раствора с определенным соотношением компонентов, которому соответствуют найденные расчетом определенные концентрации всех равновесных форм, передается уравнением

$$\Delta G = n_{AB} \Delta G^0_{AB} + n_{AB_2} \Delta G^0_{AB_2} + RT \left(n_A \ln \frac{n_A}{\Sigma n} + n_B \ln \frac{n_B}{\Sigma n} + n_{AB} \ln \frac{n_{AB}}{\Sigma n} + n_{AB_2} \ln \frac{n_{AB_2}}{\Sigma n} \right). \quad (V.9)$$

Из выражения (V.9) получаем уравнение для интегральной энтропии смешения

$$\Delta S = n_{AB} \Delta S^0_{AB} + n_{AB_2} \Delta S^0_{AB_2} - R \left(n_A \ln \frac{n_A}{\Sigma n} + n_B \ln \frac{n_B}{\Sigma n} + n_{AB} \ln \frac{n_{AB}}{\Sigma n} + n_{AB_2} \ln \frac{n_{AB_2}}{\Sigma n} \right). \quad (V.10)$$

Подставив ΔG и ΔS в уравнение $\Delta H^m = \Delta G + T\Delta S$, получим

$$\Delta H^m = n_{AB} (\Delta G^0_{AB} + T\Delta S^0_{AB}) + n_{AB_2} (\Delta G^0_{AB_2} + T\Delta S^0_{AB_2}). \quad (V.11)$$

По уравнению (V.11) энтальпия смешения складывается из энтальпии образования комплексных соединений в расплаве. Если верны в каком-то приближении допущения, содержащиеся в рассматриваемой модели, то энтропии образования комплексных соединений АВ и АВ₂ должны одновременно удовлетворять уравнениям (V.10) и (V.11), следовательно, можно подобрать такие значения энтропий образования соединений, при которых рассчитанные ΔH^m и ΔS совпадут с опытными величинами.

Модель MeX_2 (А); MMe_2X_3 (А₂В); M_2MeX_4 (АВ₂); MX (В). Для некоторых асимметричных солевых систем, например, $ZnCl_2 - KCl$, по данным термического анализа установлено наличие конгруэнтно плавящихся соединений А₂В и АВ₂ и не выявлено соединение АВ. Для таких систем целесообразно проверить пригодность модели (А, А₂В, АВ₂, В). Схема расчета по этой модели такая же, как для модели (А, АВ, АВ₂, В), с тем отличием, что второй термодинамический цикл осуществляется для процесса смешения $\frac{2}{3}$ моля А и $\frac{1}{3}$ моля В.

Модель MeX_2 (А), M_2MeX_4 (АВ₂), MX (В). Так же, как в предыдущих моделях, для расчета молярной доли компонента А в свободном состоянии составляем баланс свободной энергии всех составляющих солевой смеси из $\frac{1}{3}$ моля А и $\frac{2}{3}$ моля В. После преобразований получим уравнение баланса, содержащее одно неизвестное — степень диссоциации соединения АВ₂ на компоненты А и В для заданного

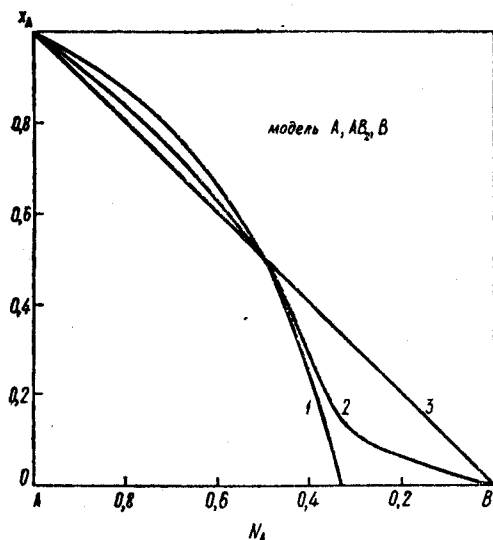


Рис. 13. Рассчитанная равновесная молярная доля компонента А в расплаве системы А — В, в которой образуется соединение АВ₂ различной прочности:

1 — $K_{AB_2} = 0$; 2 — $K_{AB_2} = 0,1$; 3 — $K_{AB_2} = \infty$

зывает опыт, термодинамическая активность компонента А (a_A) всегда меньше его исходной молярной доли N_A .

Применение этой модели, например к системе CoCl_2 (А) — NaCl (В), показало, что приближенное совпадение вычисленных значений x_A с активностью компонента (a_A) наблюдается только в области концентраций N_A от нуля до 33—35 % CoCl_2 , в которой преобладает соединение Na_2CoCl_4 . При больших концентрациях N_A имеют место резкие расхождения.

Модель MeX_2 (А), MMeX_3 (АВ); MX (В). Схема расчета содержания структурных элементов и термодинамических свойств комплексного соединения, предусмотренного в этой модели, подробно изложена в главе VI, в которой метод расчета распространен на бинарные симметричные солевые системы. Применение этой модели к асимметричным системам показало заметное расхождение между вычисленной молярной долей не связанного в комплекс первого компонента с его термодинамической активностью почти во всей области составов системы.

Рассматриваемые выше модели проверены на одиннадцати бинарных асимметричных системах, по которым имелись достаточно надежные опытные термодинамические данные. Из всех моделей только две, соответствующие по два комплексных соединения, наиболее полно соответствовали опытным термодинамическим свойствам — модель (А, АВ, АВ₂, В) и модель (А, А₂В, АВ₂, В).

исходного состава, по которой определяем молярную долю компонента А в свободном состоянии.

Кривые, выражающие зависимость равновесной молярной доли А от исходного состава, независимо от прочности соединения АВ₂, пересекаются в одной точке при $N_A = 0,5$ (см. рис. 13). Несложно показать, что при $N_A = 0,5$: $n_A = 0,25 \cdot (1 + \alpha)$, $n_B = 0,5\alpha$, $n_{AB_2} = 0,25(1 - \alpha)$.

Отсюда $x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_{AB_2}} = 0,5$. Следовательно, при этом составе смеси равновесная молярная доля А (x_A) не зависит от степени диссоциации соединения. Для рассматриваемых асимметричных систем с химическим взаимодействием компонентов, как пока-

2. Результат расчетов содержания равновесных структурных форм

Система CoCl_2 (А) — LiCl (В) при 1073 К. По фазовому термическому анализу в системе обнаружено соединение Li_2CoCl_4 , которое с хлоридом лития, а также с хлоридом кобальта образует твердые растворы [7]. Согласно [12], в системе протекает перитектическая реакция $\text{Li}_2\text{CoCl}_4 + \text{CoCl}_2 \rightleftharpoons 2\text{LiCoCl}_3$.

Вычисленное по модели (А, АВ, АВ₂) содержание всех равновесных форм (моли) при различных составах смеси приведены в табл. 4. По данным этой таблицы просто вычислить молярные доли всех структурных элементов. Соответствие модели истинному составу расплава подтверждается полным совпадением рассчитанной молярной доли первого компонента, не связанного в комплекс, с его термодинамической активностью (рис. 14). При расчетах использовались опытные данные по свободной энергии, приведенные в работе [66], а по энтальпии смешения — данные [89]. Стандартные энтропии образования комплексных соединений оценивались на основе совпадения рассчитанной энтальпии смешения и энтропии образования раствора с опытными значениями этих термодинамических свойств (см. рис. 15). Найдено, что в энтропию образования раствора наибольший вклад вносит конфигурационная энтропия.

Стандартные термодинамические свойства соединений LiCoCl_3 и Li_2CoCl_4 характеризуют их как малоустойчивые: $\text{LiCoCl}_3 - \Delta G^0 = -5,69$ кДж/моль, $\Delta S^0 = 11,55$ Дж · К⁻¹ · моль⁻¹, $\Delta H^0 =$

Таблица 4. Содержание равновесных форм в расплаве CoCl_2 — LiCl (моли) в зависимости от состава (N_{CoCl_2}) при 1073 К

N_{CoCl_2}	n_{CoCl_2}	n_{LiCl}	n_{LiCoCl_3}	$n_{\text{Li}_2\text{CoCl}_4}$	Σn
0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	1,00
0,05	0,0063	0,876	0,0115	0,0324	0,9262
0,10	0,0143	0,753	0,0235	0,0621	0,8529
0,15	0,0241	0,636	0,0367	0,0899	0,7867
0,20	0,0372	0,526	0,0513	0,1110	0,7255
0,25	0,0562	0,432	0,0668	0,1271	0,6821
0,30	0,082	0,348	0,084	0,135	0,649
0,35	0,118	0,284	0,100	0,134	0,636
0,40	0,162	0,237	0,113	0,126	0,638
0,45	0,212	0,200	0,123	0,113	0,648
0,50	0,270	0,171	0,130	0,100	0,671
0,55	0,333	0,148	0,133	0,085	0,699
0,60	0,398	0,128	0,134	0,070	0,730
0,65	0,468	0,112	0,128	0,056	0,764
0,70	0,536	0,094	0,120	0,044	0,794
0,75	0,607	0,078	0,109	0,032	0,826
0,80	0,684	0,0635	0,0953	0,020	0,8628
0,85	0,760	0,0481	0,0779	0,0126	0,8986
0,90	0,838	0,0328	0,056	0,0055	0,9323
0,95	0,916	0,0165	0,031	0,0014	0,9649
1,00	1,00	0,00	0,00	0,00	1,00

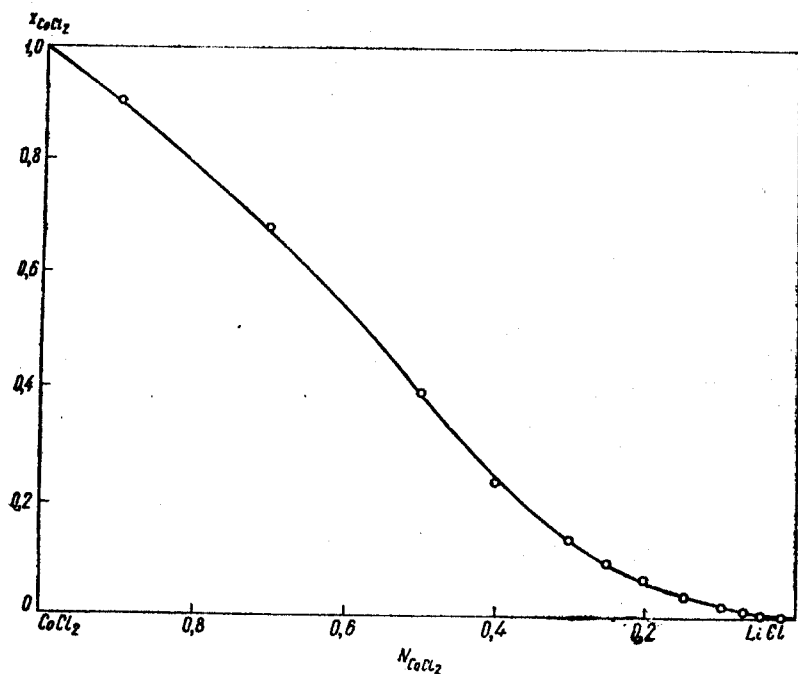


Рис. 14. Сопоставление активности CoCl_2 (кружки) в системе $\text{CoCl}_2 - \text{LiCl}$ при 1073 К с рассчитанной его равновесной молярной долей (сплошная линия)

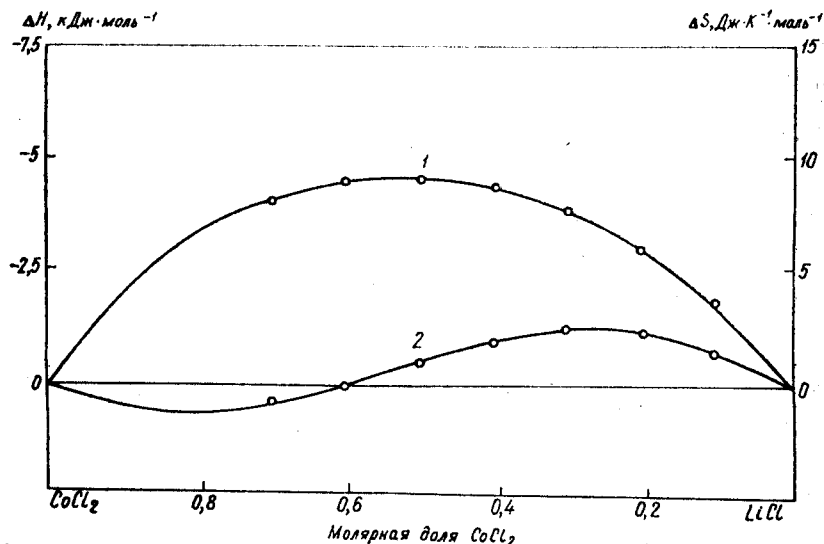


Рис. 15. Рассчитанные (кружки) и опытные (сплошная линия) интегральные энтропии (1) и энтальпии (2) образования расплава системы $\text{CoCl}_2 - \text{LiCl}$ при 1073 К

Таблица 5. Содержание равновесных форм в расплаве $\text{CoCl}_2 - \text{NaCl}$ (моли) в зависимости от состава (N_{CoCl_2}) при 1073 К

N_{CoCl_2}	n_{CoCl_2}	n_{NaCl}	n_{NaCoCl_3}	$n_{\text{Na}_2\text{CoCl}_4}$	Σ
0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	1,00
0,05	0,00055	0,866	0,015	0,034	0,9155
0,10	0,00125	0,734	0,0312	0,0675	0,8339
0,15	0,00215	0,604	0,050	0,098	0,7542
0,20	0,0035	0,480	0,0722	0,124	0,6797
0,25	0,0058	0,362	0,100	0,144	0,6118
0,30	0,0102	0,257	0,137	0,1535	0,5577
0,35	0,019	0,172	0,184	0,147	0,5220
0,40	0,036	0,112	0,237	0,125	0,5100
0,45	0,068	0,072	0,284	0,0965	0,5205
0,50	0,118	0,049	0,313	0,0685	0,5435
0,55	0,182	0,035	0,320	0,0485	0,5855
0,60	0,256	0,026	0,312	0,0315	0,6255
0,65	0,338	0,0195	0,289	0,0205	0,6670
0,70	0,427	0,0148	0,259	0,013	0,7138
0,75	0,518	0,0111	0,223	0,008	0,7601
0,80	0,610	0,0082	0,183	0,0046	0,8058
0,85	0,708	0,0057	0,139	0,0022	0,8549
0,90	0,804	0,0036	0,095	0,0010	0,9036
0,95	0,896	0,0018	0,047	0,0004	0,9452
1,00	1,00	0,00	0,00	0,00	1,00

$= +6,7$ кДж/моль; $\text{Li}_2\text{CoCl}_4 - \Delta G^0 = -15,48$ кДж/моль, $\Delta S = 2,84$ Дж \cdot К $^{-1}$ \cdot моль $^{-1}$, $\Delta H^0 = -12,4$ кДж/моль.

Система CoCl_2 (А) — NaCl (В) при 1073 К. По фазовому термическому анализу в системе образуется простая эвтектика, в твердой фазе обнаружено соединение Na_2CoCl_4 или NaCoCl_3 [7, 12]. Вычисленное по модели (А, АВ, АВ $_2$, В) содержание всех равновесных форм при различных составах смеси приведено в табл. 5, по которой просто определить молярные доли всех структурных элементов. Зависимость молярных долей структурных элементов от исходного состава смеси (N_{CoCl_2}) представлена на рис. 16.

Соответствие модели истинному составу расплава подтверждается полным совпадением рассчитанной молярной доли первого компонента, несвязанного в комплексы, с его термодинамической активностью (рис. 17). На этом же рисунке представлены результаты расчета равновесной молярной доли первого компонента по модели (А, АВ, В). При расчетах использовали опытные данные по свободной энергии работы [66], а по энтальпии смешения — данные работы [89]. Стандартные энтропии образования комплексных соединений оценивались на основе совпадения рассчитанной энтальпии смешения и энтропии образования раствора (рис. 18) с опытными значениями этих термодинамических свойств. Найдено, что в энтропию образования раствора наибольший вклад вносит конфигурационная энтропия и энтропия образования соединения NaCoCl_3 . Энтропия образования соединения Na_2CoCl_4 отрицательна и близка к нулю: $\text{NaCoCl}_3 - \Delta G^0 = -30,1$ кДж/моль,

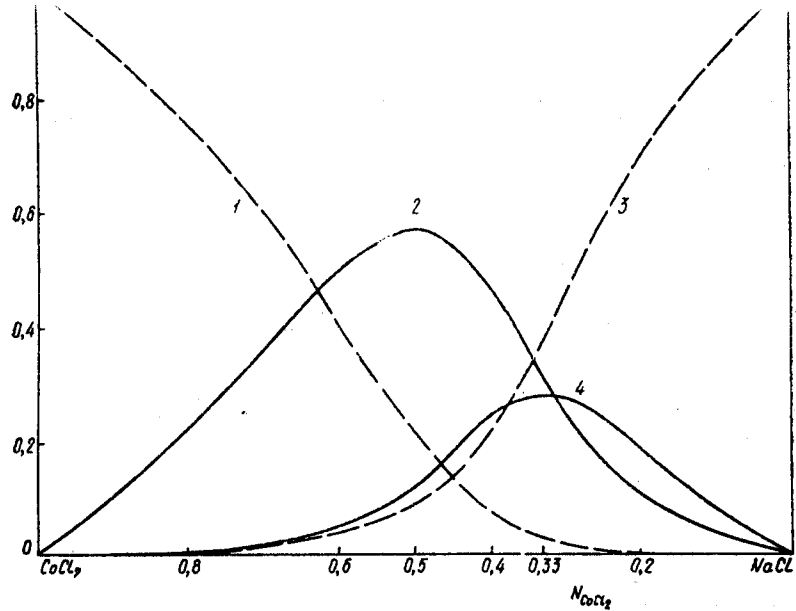


Рис. 16. Молярные доли равновесных форм x_i — исходный состав расплава системы CoCl_2 — NaCl (N_{CoCl_2}) при 1073 К:
 1 — x_{CoCl_2} ; 2 — x_{NaCoCl_2} ; 3 — x_{NaCl} ; 4 — $x_{\text{Na}_2\text{CoCl}_4}$

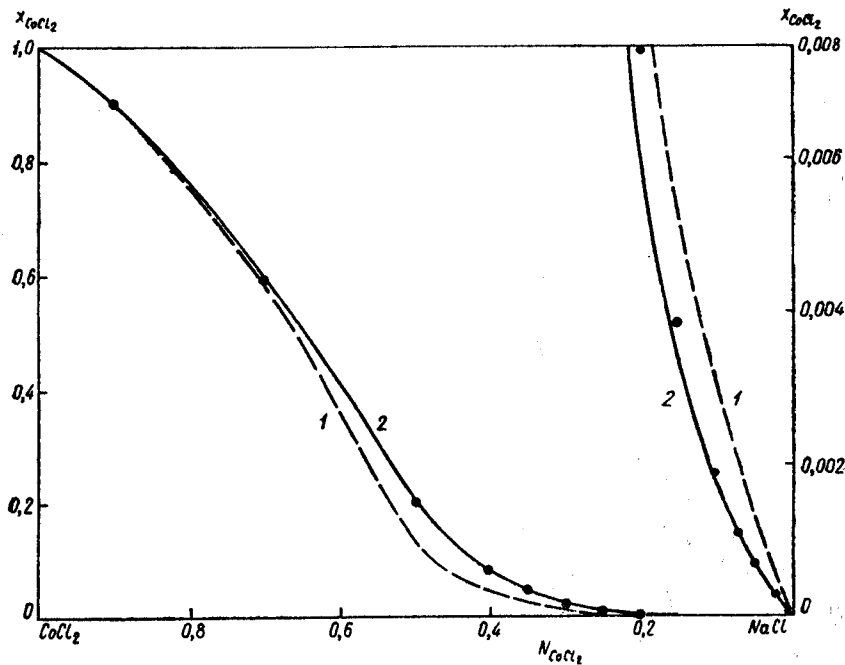


Рис. 17. Сопоставление активности CoCl_2 (точки) с его равновесной молярной долей (сплошная линия), рассчитанной по моделям CoCl_2 , NaCoCl_2 , NaCl (1) и CoCl_2 , NaCoCl_2 , Na_2CoCl_4 , NaCl (2) при 1073 К

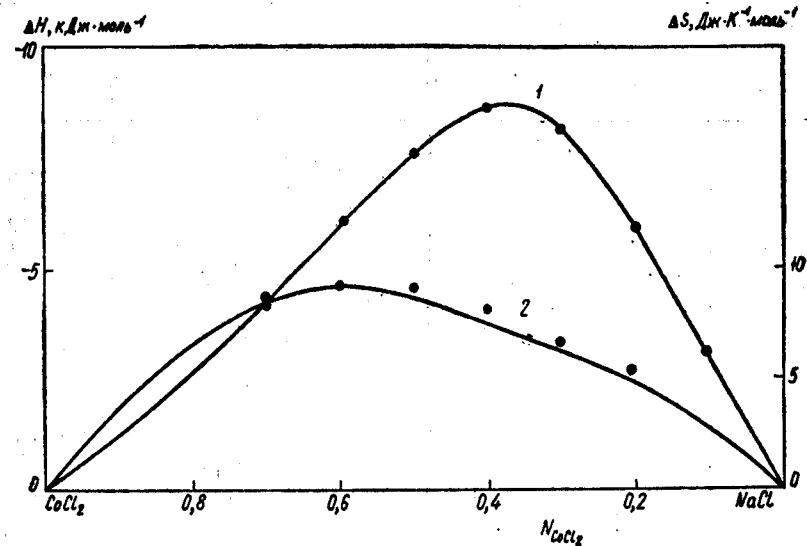


Рис. 18. Рассчитанные (точки) и опытные (сплошная линия) интегральные энтальпии (1) и энтропии (2) образования расплава системы CoCl_2 — NaCl при 1073 К

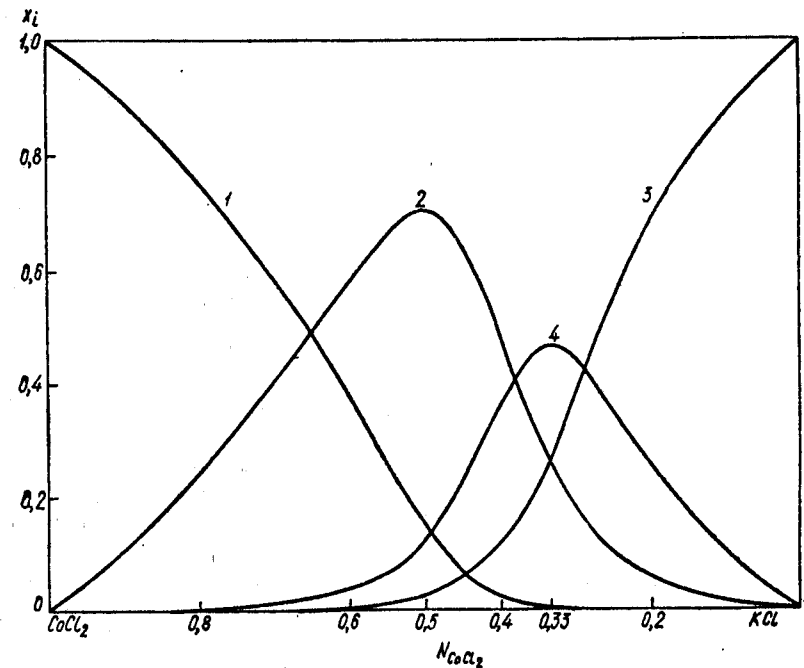


Рис. 19. Рассчитанные молярные доли равновесных форм x_i — исходный состав расплава системы CoCl_2 — KCl (N_{CoCl_2}) при 1073 К:
 1 — x_{CoCl_2} ; 2 — x_{KCoCl_2} ; 3 — x_{KCl} ; 4 — $x_{\text{K}_2\text{CoCl}_4}$

Таблица 6. Содержание равновесных форм в расплаве $\text{CoCl}_2 - \text{KCl}$ (моли) в зависимости от состава (N_{CoCl_2}) при 1073 К

N_{CoCl_2}	n_{CoCl_2}	n_{KCl}	n_{KCoCl_2}	$n_{\text{K}_2\text{CoCl}_4}$	Σn
0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	1,00
0,05	0,000045	0,854	0,007	0,042	0,90305
0,10	0,00010	0,712	0,015	0,082	0,8091
0,15	0,000175	0,572	0,024	0,124	0,72017
0,20	0,00031	0,436	0,036	0,162	0,63431
0,25	0,00037	0,306	0,055	0,195	0,55637
0,30	0,00125	0,188	0,085	0,2135	0,48775
0,35	0,0037	0,099	0,143	0,204	0,4497
0,40	0,012	0,050	0,226	0,162	0,450
0,45	0,033	0,026	0,307	0,108	0,474
0,50	0,077	0,0138	0,360	0,063	0,5138
0,55	0,144	0,0082	0,370	0,036	0,5582
0,60	0,206	0,0054	0,353	0,0205	0,5849
0,65	0,314	0,0038	0,322	0,0123	0,6521
0,70	0,406	0,0028	0,283	0,0074	0,6992
0,75	0,504	0,0021	0,240	0,0045	0,7506
0,80	0,606	0,0015	0,195	0,0024	0,8049
0,85	0,707	0,00102	0,146	0,0011	0,85512
0,90	0,802	0,00062	0,098	0,0004	0,90102
0,95	0,874	0,0003	0,049	0,0001	0,9234
1,00	1,00	0,00	0,00	0,00	1,00

$\Delta S^\circ = +13,4 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta H^\circ = -15,8 \text{ кДж/моль}$;
 $\text{Na}_2\text{CoCl}_4 - \Delta G^\circ = -38,1 \text{ кДж/моль}$, $\Delta S^\circ = -0,7 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$,
 $\Delta H = -38,8 \text{ кДж/моль}$.

Система CoCl_2 (А) — KCl (В) при 1073 К. По фазовому термическому анализу в системе образуется конгруэнтно плавящееся соединение K_2CoCl_4 и инконгруэнтно плавящееся — KCoCl_3 [12]. Вычисленное по модели (А, АВ, АВ₂, В) содержание всех структурных форм (моли) при различных составах смеси приведены в табл. 6, по данным которой просто определить молярные доли всех структурных элементов. Зависимость молярных долей структурных элементов от исходного состава смеси (N_{CoCl_2}) представлена на рис. 19.

Соответствие модели истинному составу расплава подтверждено удовлетворительным совпадением рассчитанной молярной доли первого компонента, не связанного в комплексы, с его термодинамической активностью (рис. 20). При расчетах использовали опытные данные по свободной энергии работы [66], а по энтальпии смешения — данные работы [89].

Стандартные энтропии образования комплексных соединений оценивались на основе совпадения рассчитанной энтальпии смешения и энтропии образования раствора (рис. 21) с опытными значениями этих термодинамических свойств. Составляющие энтропии образования раствора представлены на рис. 22, из которого следует, что наибольший вклад вносит энтропия образования соединения KCoCl_3 и конфигурационная энтропия, которая представляется седлообразной кривой. Энтропия образования соединения K_2CoCl_4 отрицательна: $\text{KCoCl}_3 -$

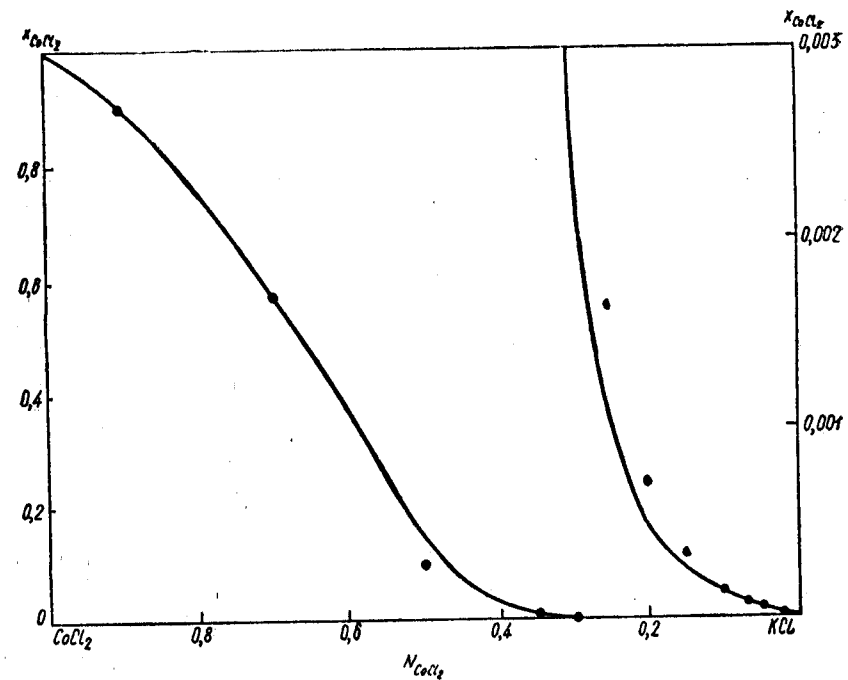


Рис. 20. Сопоставление активности CoCl_2 (точки) с его равновесной молярной долей (сплошная линия), рассчитанной по модели (А, АВ, АВ₂, В)

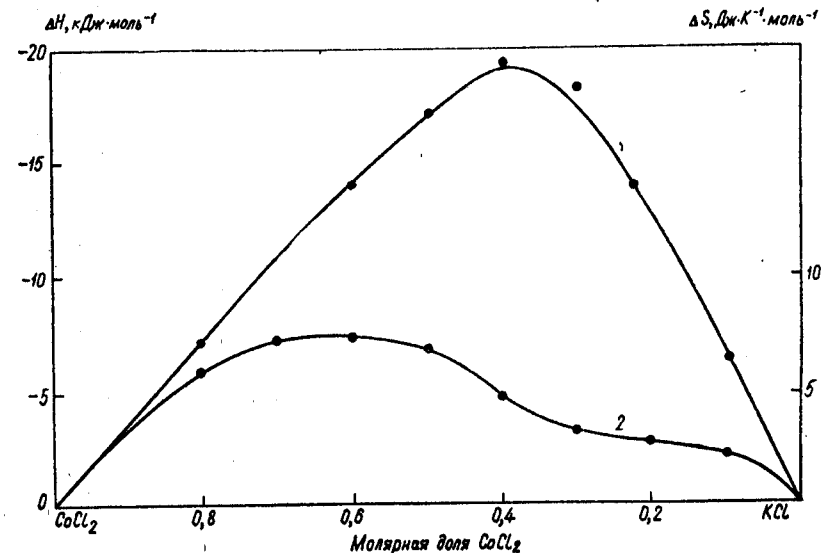


Рис. 21. Рассчитанные (точки) и опытные (сплошная линия) интегральные энтальпии (1) и энтропии (2) образования расплава системы $\text{CoCl}_2 - \text{KCl}$ при 1073 К

Таблица 7. Содержание равновесных форм в расплаве $\text{PbCl}_2 - \text{CsCl}$ (моли) в зависимости от состава (N_{PbCl_2}) при 938 К

N_{PbCl_2}	n_{PbCl_2}	n_{CsCl}	n_{CsPbCl_3}	$n_{\text{Cs}_2\text{PbCl}_4}$	Σn
0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	1,00
0,05	0,0007	0,8630	0,0115	0,0377	0,9129
0,10	0,0017	0,7277	0,0243	0,0740	0,8277
0,15	0,0029	0,5950	0,0391	0,1079	0,7449
0,20	0,0049	0,4668	0,0570	0,1381	0,6668
0,25	0,0083	0,3469	0,0803	0,1614	0,5969
0,30	0,0151	0,2421	0,1120	0,1729	0,5421
0,35	0,0292	0,1617	0,1533	0,1675	0,5117
0,40	0,0555	0,1090	0,1979	0,1465	0,5089
0,45	0,0963	0,0773	0,2347	0,1190	0,5273
0,50	0,1499	0,0577	0,2579	0,0922	0,5577
0,55	0,2138	0,0446	0,2669	0,0692	0,5945
0,60	0,2858	0,0352	0,2636	0,0505	0,6351
0,65	0,3638	0,0280	0,2503	0,0358	0,6779
0,70	0,4466	0,0223	0,2289	0,0244	0,7222
0,75	0,5332	0,0174	0,2011	0,0158	0,7675
0,80	0,6226	0,0132	0,1680	0,0094	0,8132
0,85	0,7144	0,0094	0,1306	0,0050	0,8594
0,90	0,8081	0,0060	0,0898	0,0021	0,9060
0,95	0,9034	0,0029	0,0461	0,0005	0,9529
1,00	1,00	0,00	0,00	0,00	1,00

$\Delta G^0 = -46,06$ кДж/моль, $\Delta S^0 = +10,0$ Дж · К⁻¹ · моль⁻¹, $\Delta H^0 = -35,3$ кДж/моль; $\text{K}_2\text{CoCl}_4 - \Delta G^0 = -62,9$ кДж/моль, $\Delta S^0 = -8,37$ Дж · К⁻¹ · моль⁻¹, $\Delta H^0 = -71,8$ кДж/моль.

Наблюдаются некоторые закономерности в изменении термодинамических свойств комплексных соединений в ряду рассмотренных систем с участием хлоридов лития, натрия и калия. Прочность соединения MCoCl_3 резко увеличивается: стандартная свободная энергия образования возрастает почти в десять раз, соответственно константа нестойкости уменьшается в сто раз, а энтропия образования соединения меняется незначительно. Прочность соединения M_2CoCl_4 закономерно возрастает: стандартная свободная энергия изменяется от -15 до -63 кДж. Такие изменения связаны с уменьшением контрполяризующего действия иона щелочного металла. Своеобразно изменение энтропии образования M_2CoCl_4 : в систе-

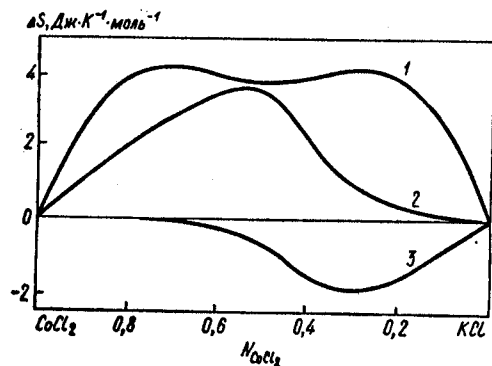


Рис. 22. Составляющие энтропии образования расплава системы $\text{CoCl}_2 - \text{KCl}$ при 1073 К: 1 — $\Delta S_{\text{конф}}$; 2 — $\Delta S_{\text{KCoCl}_3}$; 3 — $\Delta S_{\text{K}_2\text{CoCl}_4}$.

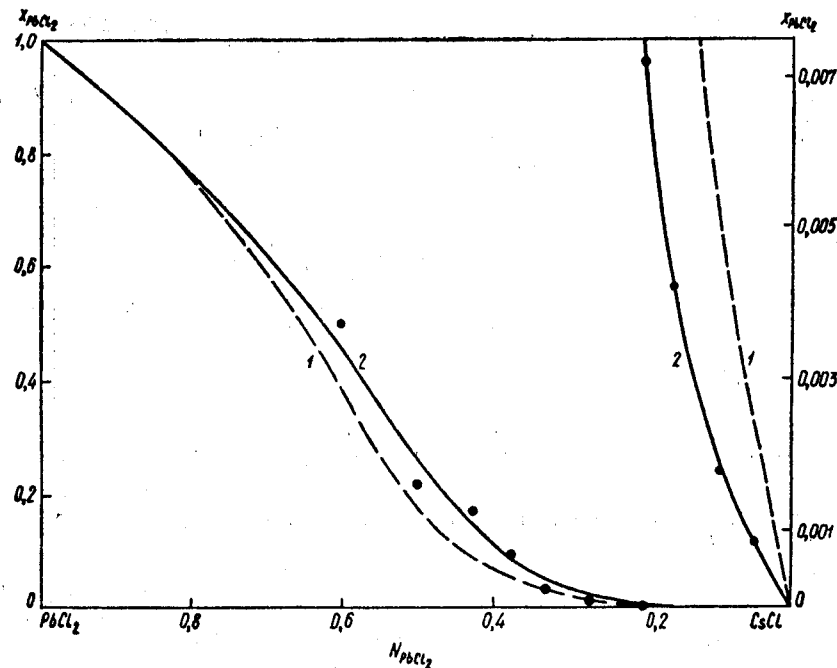


Рис. 23. Сопоставление активности PbCl_2 (точки) в системе $\text{PbCl}_2 - \text{CsCl}$ при 938 К с его равновесной молярной долей, рассчитанной по моделям (А, АВ, В) (1) и (А, АВ, АВ₂, В) (2)

ме $\text{CoCl}_2 - \text{LiCl}$ ΔS^0 положительна, в системе $\text{CoCl}_2 - \text{NaCl}$ — незначительна, но отрицательна, в системе $\text{CoCl}_2 - \text{KCl}$ — отрицательна и относительно большая.

Система PbCl_2 (А) — CsCl (В) при 938 К. По фазовому термическому анализу в системе образуется конгруэнтно плавящееся соединение CsPbCl_3 , а в твердой фазе — CsPbCl_4 и CsPbCl_5 [12].

Рассчитанные по модели (А, АВ, АВ₂, В) содержания всех равновесных форм при различных исходных составах смеси (N_A) приведены в табл. 7. По данным этой таблицы вычислены молярные доли всех структурных элементов (форм); их зависимость от исходного состава почти такая же, как для системы $\text{CoCl}_2 - \text{NaCl}$ (см. рис. 16).

При расчетах использовали экспериментальные данные по энтальпии смешения работы [79], а по свободной энергии образования расплава из компонентов системы — данные [39]. Соответствие этой модели истинному содержанию структурных элементов подтверждается удовлетворительным совпадением вычисленных молярных долей первого компонента (x_A), не связанного в комплексы, с его термодинамической активностью (рис. 23). На рисунке представлены молярные доли первого компонента, рассчитанные по модели (А, АВ, В), которые заметно расходятся с термодинамической активностью, особенно у смесей с низким содержанием первого компонента.

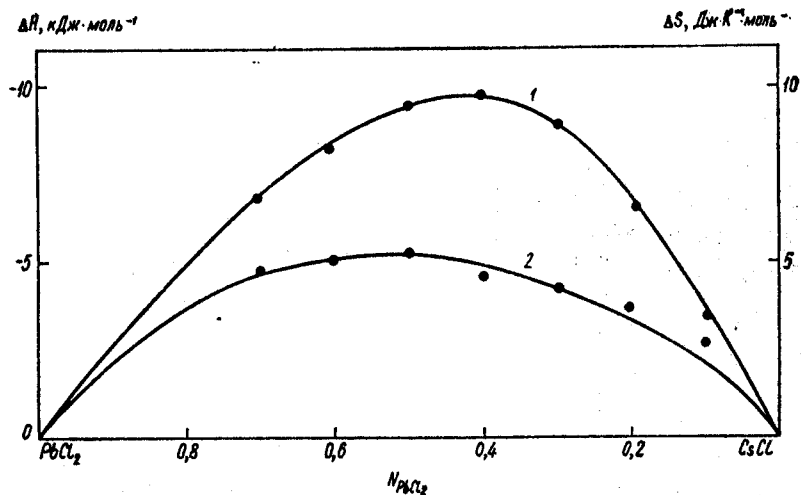


Рис. 24. Рассчитанные (точки) и опытные интегральные энтропии (2) и энтальпии (1) образования расплава системы $\text{PbCl}_2 - \text{CsCl}$ при 938 К

Достоверность оцененных энтропий образования комплексных соединений подтверждается хорошим совпадением рассчитанных интегральной энтропии и энтальпии образования раствора с опытными значениями (рис. 24). Найдено, что в энтропии образования раствора основной вклад принадлежит конфигурационной энтропии.

Таблица 8. Содержание равновесных форм в расплаве $\text{MnCl}_2 - \text{NaCl}$ (моли) в зависимости от состава (N_{MnCl_2}) при 1083 К

N_{MnCl_2}	n_{MnCl_2}	n_{NaCl}	n_{NaMnCl_4}	$n_{\text{Na}_2\text{MnCl}_6}$	Σn
0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	1,00
0,05	0,00161	0,8674	0,0141	0,0342	0,9173
0,10	0,00362	0,7368	0,0296	0,0668	0,8368
0,15	0,00630	0,6096	0,0470	0,0967	0,7596
0,20	0,0102	0,4878	0,0673	0,1224	0,6877
0,25	0,0165	0,3750	0,0920	0,1415	0,6250
0,30	0,0274	0,2770	0,1222	0,1504	0,5770
0,35	0,0465	0,2001	0,1571	0,1464	0,5501
0,40	0,0772	0,1459	0,1916	0,1312	0,5459
0,45	0,1203	0,1099	0,2193	0,1104	0,5599
0,50	0,1744	0,0856	0,2368	0,0887	0,5855
0,55	0,2373	0,0683	0,2436	0,0690	0,6182
0,60	0,3073	0,0552	0,2407	0,0520	0,6552
0,65	0,3827	0,0448	0,2293	0,0379	0,6947
0,70	0,4626	0,0361	0,2108	0,0265	0,7360
0,75	0,5461	0,0286	0,1863	0,0175	0,7785
0,80	0,6326	0,0219	0,1567	0,0107	0,8219
0,85	0,7216	0,0158	0,1226	0,0057	0,8657
0,90	0,8127	0,0102	0,0849	0,0024	0,9102
0,95	0,9056	0,0050	0,0438	0,0006	0,9550
1,00	1,00	0,00	0,00	0,00	1,00

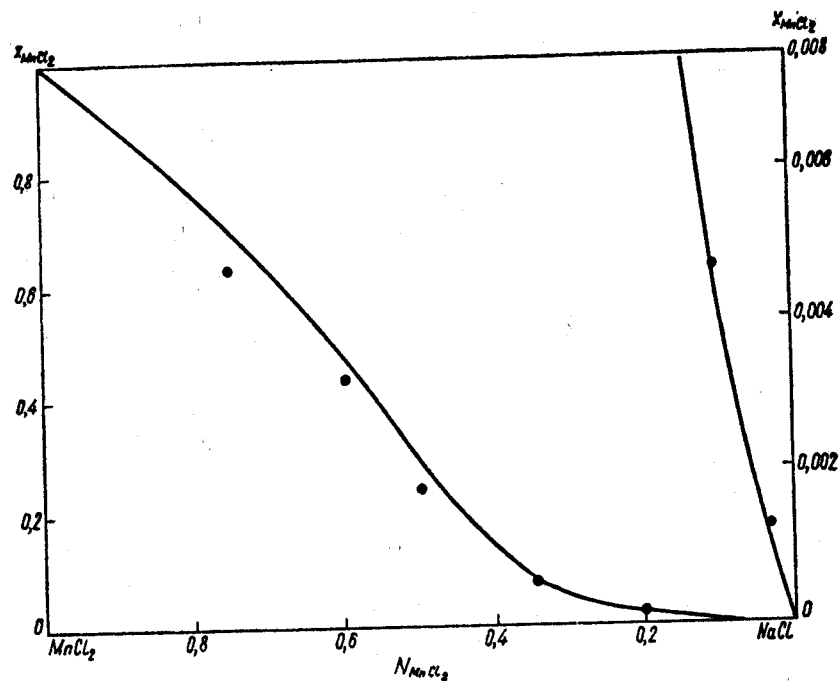


Рис. 25. Сопоставление активности MnCl_2 (точки) в системе $\text{MnCl}_2 - \text{NaCl}$ при 1083 К с его равновесной молярной долей (сплошная линия), рассчитанной по модели (А, АВ, АВ₂, В)

Стандартные термодинамические свойства комплексных соединений следующие: $\text{CsPbCl}_3 - \Delta G^0 = -21,94$ кДж/моль, $\Delta S^0 = -1,25$ Дж · К⁻¹ · моль⁻¹, $\Delta H^0 = -23,07$ кДж/моль; $\text{Cs}_2\text{PbCl}_4 - \Delta G^0 = -31,60$ кДж/моль, $\Delta S = -3,81$ Дж · К⁻¹ · моль⁻¹, $\Delta H^0 = -35,17$ кДж/моль.

Система MnCl_2 (А) — NaCl (В) при 1083 К. По фазовому термическому анализу в системе образуется конгруэнтно плавящееся соединение NaMnCl_3 , а в твердой фазе — Na_2MnCl_4 и NaMn_2Cl_5 [13]. Вычисленное по модели (А, АВ, АВ₂, В) содержание всех равновесных форм при различных исходных составах смеси (N_A) приведены в табл. 8. По данным этой таблицы рассчитаны молярные доли всех структурных элементов; их зависимость от состава солевой смеси такая же, как и для системы $\text{CoCl}_2 - \text{NaCl}$. При расчетах использовались экспериментальные данные по энтальпии смешения и свободной энергии образования расплава из компонентов системы [29]. Соответствие этой модели истинному содержанию структурных элементов в смеси подтверждается близким совпадением вычисленных молярных долей первого компонента, не связанного в комплексы, с его термодинамической активностью (рис. 25).

Энтропии образования комплексных соединений оценивались по следующему варианту их определения. Из опытной энтропии образо-

Таблица 9. Содержание равновесных форм в расплаве $MnCl_2 - KCl$ (моли) в зависимости от состава (N_{MnCl_2}) при 1083 К

N_{MnCl_2}	n_{MnCl_2}	n_{KCl}	n_{KMnCl_3}	$n_{K_2MnCl_4}$	Σn
0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	1,00
0,05	0,00018	0,8596	0,0093	0,0405	0,9096
0,10	0,00040	0,7205	0,0197	0,0799	0,8205
0,15	0,00072	0,5834	0,0319	0,1173	0,7333
0,20	0,00123	0,4498	0,0473	0,1514	0,6497
0,25	0,00220	0,3231	0,0687	0,1791	0,5731
0,30	0,00444	0,2106	0,1017	0,1938	0,5105
0,35	0,0105	0,1245	0,1534	0,1860	0,4744
0,40	0,0260	0,0717	0,2196	0,1543	0,4716
0,45	0,0571	0,0435	0,2792	0,1136	0,4934
0,50	0,1063	0,0283	0,3156	0,0780	0,5282
0,55	0,1714	0,0196	0,3267	0,0518	0,5695
0,60	0,2481	0,0142	0,3180	0,0339	0,6142
0,65	0,3325	0,0106	0,2956	0,0219	0,6606
0,70	0,4218	0,0080	0,2644	0,0138	0,7080
0,75	0,5144	0,0060	0,2273	0,0084	0,7561
0,80	0,6092	0,0044	0,1861	0,0047	0,8044
0,85	0,7055	0,0031	0,1421	0,0024	0,8531
0,90	0,8029	0,0019	0,0961	0,0009	0,9018
0,95	0,9011	0,0009	0,0486	0,0002	0,9508
1,00	1,00	0,00	0,00	0,00	1,00

вания раствора [29] вычиталась конфигурационная энтропия, вычисленная по молярным долям всех равновесных структурных форм. Полученная разность представляла энтропийный вклад, обязанный реакции образования комплексных соединений $\Delta S_{хим} = n_{AB} \Delta S_{AB}^0 + n_{AB_2} \Delta S_{AB_2}^0$. По известным $\Delta S_{хим}$, n_{AB} и n_{AB_2} , с помощью ЭВМ находили стандартные энтропии ΔS_{AB}^0 и $\Delta S_{AB_2}^0$, с оценкой среднеквадратичного отклонения. Значение $\Delta S_{хим}$ оказалось незначительным, поэтому величины $\Delta S_{экл}$ и $\Delta S_{конф}$ почти совпадали.

Стандартные термодинамические свойства комплексных соединений (ΔS^0 оценена со СКО = 0,18 Дж · К⁻¹ · моль⁻¹) следующие: $NaMnCl_3$: $\Delta G^0 = -20,1$ кДж/моль, $\Delta S^0 = +0,8$ Дж · К⁻¹ · моль⁻¹, $\Delta H^0 = -19,2$ кДж/моль; Na_2MnCl_4 : $\Delta G^0 = -28,5$ кДж/моль⁻¹, $\Delta S^0 = -3,0$ Дж · К⁻¹ · моль⁻¹, $\Delta H^0 = -31,7$ кДж/моль.

Система $MnCl_2$ (А) — KCl (В) при 1083 К. По фазовому термическому анализу в системе образуется конгруэнтно плавящееся соединение $KMnCl_3$, а в твердой фазе — K_2MnCl_4 [13].

Вычисленное по модели (А, АВ, АВ₂, В) содержание всех равновесных форм при различных исходных составах смеси (N_A) приведено в табл. 9. По данным этой таблицы вычислены молярные доли всех равновесных форм. При расчетах использовали экспериментальные данные по энтальпии смешения компонентов и свободной энергии образования расплава из компонентов системы [29].

Соответствие этой модели истинному содержанию структурных элементов в солевой смеси соблюдается только приближенно, особенно

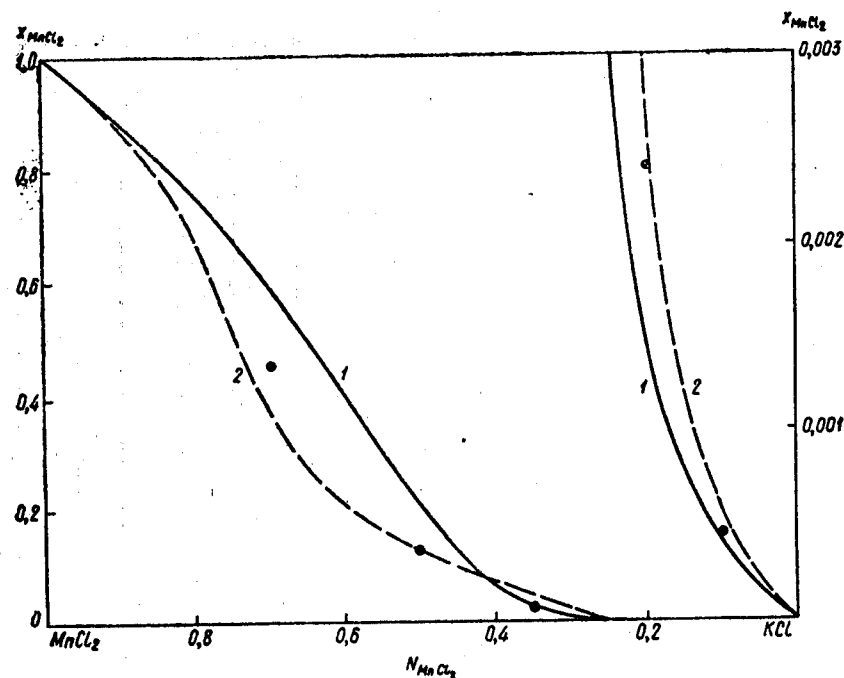


Рис. 26. Сопоставление активности $MnCl_2$ (точки) в системе $MnCl_2 - KCl$ при 1083 К с его равновесной молярной долей, рассчитанной по моделям (А, АВ, АВ₂, В) (1) и (А, А₂В, АВ₂, В) (2)

при содержании компонента А более 40 %, где термодинамическая активность $MnCl_2$ меньше вычисленной молярной доли. При использовании модели (А, А₂В, АВ₂, В) получено другое соотношение в этой области состава (выше 50 %): активность оказалась больше вычисленной молярной доли (рис. 26). По-видимому, в данном случае учет в моделях двух комплексных соединений недостаточен для точного описания концентрационной зависимости активности первого компонента (комплексобразователя).

Энтропии образования комплексных соединений по модели (А, АВ, АВ₂, В) оценивались так же, как описано для системы $MnCl_2 - NaCl$.

Стандартные термодинамические свойства комплексных соединений $KMnCl_3$: $\Delta G^0 = -36,2$ кДж/моль, $\Delta S^0 = +3,5$ Дж · К⁻¹ · моль⁻¹; $\Delta H^0 = -32,4$ кДж/моль; K_2MnCl_4 : $\Delta G^0 = -49,9$ кДж/моль; $\Delta S^0 = -9,6$ Дж · К⁻¹ · моль⁻¹; $\Delta H^0 = -60,3$ кДж/моль (ΔS^0 оценена со СКО = 1 Дж · К⁻¹ · моль⁻¹).

Система $MnCl_2$ (А) — $CsCl$ (В) при 1083 К. По фазовому термическому анализу в системе образуются три конгруэнтно плавящихся соединения $CsMnCl_3$, Cs_2MnCl_4 и Cs_3MnCl_5 [33]. Рассчитанное по модели (А, АВ, АВ₂, В) содержание всех равновесных форм при различных исходных составах смеси (N_A) приведено в табл. 10. По данным этой таблицы вычислены молярные доли всех равновесных форм.

Таблица 10. Содержание равновесных форм в расплаве $MnCl_2 - CsCl$ (моли) в зависимости от состава (N_{MnCl_2}) при 1083 К

N_{MnCl_2}	a_{MnCl_2}	a_{CsCl}	a_{CsMnCl_3}	$a_{Cs_2MnCl_4}$	Σn
0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	1,00
0,05	0,00003	0,8544	0,0043	0,0457	0,9044
0,10	0,00008	0,7093	0,0092	0,0907	0,8093
0,15	0,00014	0,5654	0,0151	0,1347	0,7153
0,20	0,00025	0,4236	0,0231	0,1767	0,6236
0,25	0,0005	0,2865	0,0355	0,2140	0,5365
0,30	0,0013	0,1627	0,0602	0,2385	0,4726
0,35	0,0049	0,0752	0,1153	0,2298	0,4252
0,40	0,0184	0,0355	0,1987	0,1828	0,4354
0,45	0,0488	0,0198	0,2721	0,1291	0,4698
0,50	0,0985	0,0124	0,3155	0,0861	0,5125
0,55	0,1645	0,0084	0,3293	0,0561	0,5583
0,60	0,2423	0,0061	0,3213	0,0363	0,6060
0,65	0,3277	0,0045	0,2990	0,0232	0,6544
0,70	0,4180	0,0034	0,2674	0,0146	0,7034
0,75	0,5113	0,0025	0,2298	0,0088	0,7524
0,80	0,6068	0,0019	0,1882	0,0050	0,8019
0,85	0,7035	0,0013	0,1437	0,0025	0,8513
0,90	0,8018	0,0008	0,0972	0,0010	0,9008
0,95	0,9006	0,0004	0,0492	0,0002	0,9504
1,00	1,00	0,00	0,00	0,00	1,00

При расчетах использовали опытные данные по энтальпии смешения и по свободной энергии образования расплава из компонентов системы [29].

Соответствие модели истинному содержанию структурных элементов в солевой смеси соблюдается только от нуля до ~40 % $MnCl_2$. При более высоких концентрациях хлорида марганца рассчитанные молярные доли свободного, не связанного в комплексы, первого компонента выше, чем его термодинамическая активность (рис. 27).

При применении модели (А, A_2B , AB_2 , В) в области от 50 до 100 % $MnCl_2$ активность оказалась больше вычисленной молярной доли. По-видимому, и в этом случае учет в моделях двух комплексных соединений недостаточен для точного описания концентрационной зависимости активности первого компонента. Энтропии образования комплексных соединений в модели (А, АВ, AB_2 , В) оценивались по варианту их определения, который подробно описан при системе $MnCl_2 - NaCl$.

Стандартные термодинамические свойства комплексных соединений: $CsMnCl_3 - \Delta G^0 = -44,0$ кДж/моль, $\Delta S^0 = -6,4$ Дж · К⁻¹ · моль⁻¹, $\Delta H = -50,9$ кДж/моль; $Cs_2MnCl_4 - \Delta G^0 = -65,8$ кДж/моль, $\Delta S^0 = -9,7$ Дж · К⁻¹ · моль⁻¹, $\Delta H^0 = -76,3$ кДж/моль (ΔS^0 оценена со СКО = 0,5 Дж · К⁻¹ · моль⁻¹). Как и следовало ожидать, при переходе от системы $MnCl_2 - NaCl$ к системе $MnCl_2 - CsCl$ закономерно увеличивается прочность обоих комплексных соединений.

Система $MgCl_2$ (А) — $NaCl$ (В) при 1098 К. По фазовому термическому анализу в системе образуются в твердой фазе соединения $NaMgCl_3$ и Na_2MgCl_4 [13].

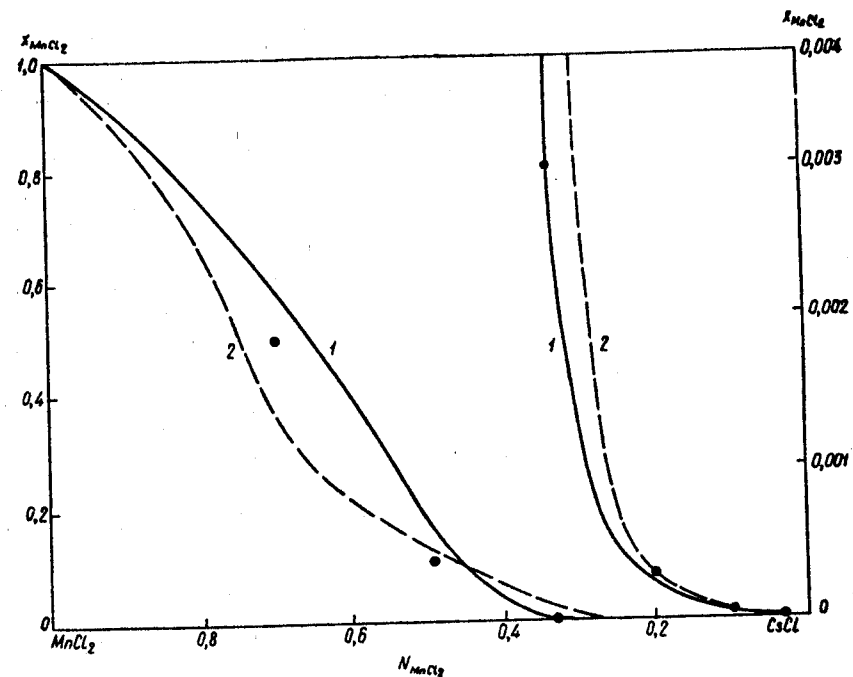


Рис. 27. Сопоставление активности $MnCl_2$ (точки) в системе $MnCl_2 - CsCl$ при 1083 К с его равновесной молярной долей, рассчитанной по моделям (А, АВ, AB_2 , В) (1) и (А, A_2B , AB_2 , В) (2)

Вычисленное по модели (А, АВ, AB_2 , В) содержание всех равновесных форм (моли) при различных исходных составах смеси (N_A) сведены в табл. 11. По данным этой таблицы найдены молярные доли всех равновесных форм. При расчетах использовались экспериментальные данные по энтальпии смешения и по свободной энергии образования расплава из компонентов при 1098 К [29]. Изменение энтальпии смешения при переходе от 1083 к 1098 К не учитывалось.

Соответствие модели истинному содержанию структурных элементов в солевой смеси удовлетворительно соблюдается, как видно по рис. 28. На этом же рисунке пунктиром нанесены величины, вычисленные по модели (А, АВ, В).

Для области низких концентраций первого компонента (N_A) рассчитанные по этой модели молярные доли свободного, не связанного в комплексе, первого компонента резко отличаются от его термодинамической активности, поскольку в расплаве преобладает соединение Na_2MgCl_4 ввиду избытка хлорида натрия. При более высоких концентрациях $MgCl_2$ различие небольшое. Энтропия образования комплексных соединений $NaMgCl_3$ и Na_2MgCl_4 оценивались по варианту их определения, который изложен при системе $MnCl_2 - NaCl$. Найденные энтропии образования соединений малы, поэтому $\Delta S_{оп}$ и $\Delta S_{конф}$ близки.

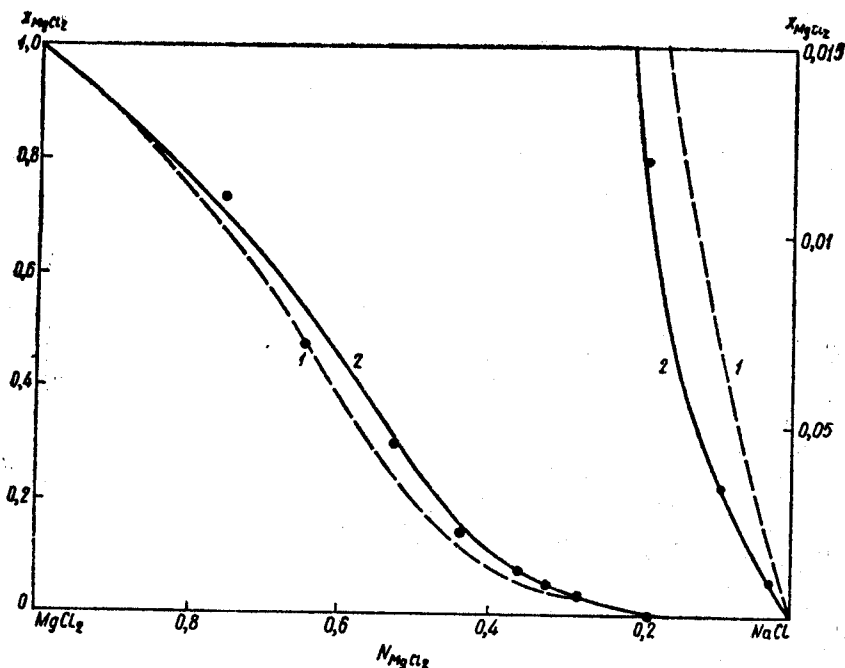


Рис. 28. Сопоставление активности MgCl_2 (точки) в системе $\text{MgCl}_2 - \text{NaCl}$ при 1098 К с его равновесной молярной долей, рассчитанной по моделям (А, АВ, В) (1) и (А, АВ, АВ₂, В) (2).

Стандартные термодинамические свойства комплексных соединений, рассчитанные по модели (А, АВ, АВ₂, В), следующие: $\text{NaMgCl}_3 - \Delta G^0 = -22,43$ кДж/моль, $\Delta S^0 = +2,69$ Дж · К⁻¹ · моль⁻¹, $\Delta H^0 = -19,48$ кДж/моль; $\text{Na}_2\text{MgCl}_4 - \Delta G^0 = -30,12$ кДж/моль, $\Delta S^0 = -3,78$ Дж · К⁻¹ · моль⁻¹, $\Delta H^0 = -34,27$ кДж/моль (ΔS оценена со СКО = 0,18 Дж · К⁻¹ · моль⁻¹).

Система MgCl_2 (А) — KCl (В) при 1073 К. По фазовому термическому анализу в системе образуется два конгруэнтно плавящихся соединения: KMgCl_3 и K_2MgCl_4 . Последнее соединение при выдержке во времени распадается, образуя твердый раствор KCl с KMgCl_3 [7]. Вычисленное по модели (А, АВ, АВ₂, В) содержание всех равновесных форм (моли) при различных исходных составах солевой смеси (N_A) приведено в табл. 12. По данным этой таблицы найдены молярные доли всех равновесных форм.

При расчетах использовали экспериментальные данные по энтальпии смешения и свободной энергии образования расплава из компонентов системы в [29].

Соответствие модели истинному содержанию структурных элементов в солевой смеси хорошо соблюдается только в области концентраций хлорида магния от 0 до ~50 %, а далее имеют место расхождения: вычисленные молярные доли x_{MgCl_2} заметно превышают термодинамические активности (см. рис. 29). Использование модели (А, А₂, В,

Таблица 11. Содержание равновесных форм в расплаве $\text{MgCl}_2 - \text{NaCl}$ (моли) в зависимости от состава (N_{MgCl_2}) при 1098 К

N_{MgCl_2}	n_{MgCl_2}	n_{NaCl}	$n_{\text{Na}_2\text{MgCl}_4}$	n_{NaMgCl_3}	Σn
0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	1,00
0,05	0,00138	0,868	0,0152	0,0334	0,9180
0,10	0,00309	0,738	0,0318	0,0651	0,8380
0,15	0,00539	0,611	0,0504	0,0942	0,7610
0,20	0,00872	0,490	0,0722	0,1191	0,6900
0,25	0,01405	0,376	0,0984	0,1375	0,6265
0,30	0,02333	0,277	0,1307	0,1460	0,5780
0,35	0,0399	0,198	0,1684	0,1416	0,5479
0,40	0,0676	0,142	0,2066	0,1257	0,5419
0,45	0,1083	0,104	0,2377	0,1040	0,5540
0,50	0,1611	0,079	0,2571	0,0818	0,5790
0,55	0,2239	0,062	0,2640	0,0620	0,6119
0,60	0,2947	0,049	0,2597	0,0456	0,6490
0,65	0,3716	0,039	0,2460	0,0324	0,6890
0,70	0,4532	0,031	0,2246	0,0222	0,7310
0,75	0,5386	0,024	0,1970	0,0144	0,7740
0,80	0,6270	0,018	0,1644	0,0086	0,8180
0,85	0,7177	0,013	0,1277	0,0045	0,8629
0,90	0,8103	0,008	0,0878	0,0019	0,9080
0,95	0,9045	0,004	0,0450	0,0004	0,9539
1,00	1,00	0,00	0,00	0,00	1,00

Таблица 12. Содержание равновесных форм в расплаве $\text{MgCl}_2 - \text{KCl}$ (моли) в зависимости от состава (N_{MgCl_2}) при 1073 К (800 °С)

N_{MgCl_2}	n_{MgCl_2}	n_{KCl}	n_{KMgCl_3}	$n_{\text{K}_2\text{MgCl}_4}$	Σn
0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	1,00
0,05	0,00016	0,8640	0,0137	0,0361	0,9140
0,10	0,00036	0,7296	0,0286	0,0708	0,8294
0,15	0,00064	0,5975	0,0462	0,1031	0,7474
0,20	0,00106	0,4694	0,0673	0,1316	0,6794
0,25	0,00179	0,3482	0,0946	0,1536	0,5982
0,30	0,00329	0,2392	0,1326	0,1641	0,5392
0,35	0,00684	0,1504	0,1867	0,1565	0,5004
0,40	0,01571	0,0875	0,2561	0,1282	0,4875
0,45	0,03677	0,0485	0,3250	0,0882	0,4985
0,50	0,07937	0,0269	0,3682	0,0524	0,5269
0,55	0,14565	0,0160	0,3747	0,0296	0,5660
0,60	0,2275	0,0105	0,3554	0,0170	0,6104
0,65	0,3174	0,0073	0,3225	0,0101	0,6573
0,70	0,4113	0,0053	0,2827	0,0060	0,7053
0,75	0,5074	0,0039	0,2392	0,0035	0,7540
0,80	0,6047	0,0028	0,1934	0,0019	0,8028
0,85	0,7029	0,0019	0,1462	0,0009	0,8519
0,90	0,8016	0,0012	0,0980	0,0004	0,9012
0,95	0,9006	0,0006	0,0493	0,00008	0,9506
1,00	1,00	0,00	0,00	0,00	1,00

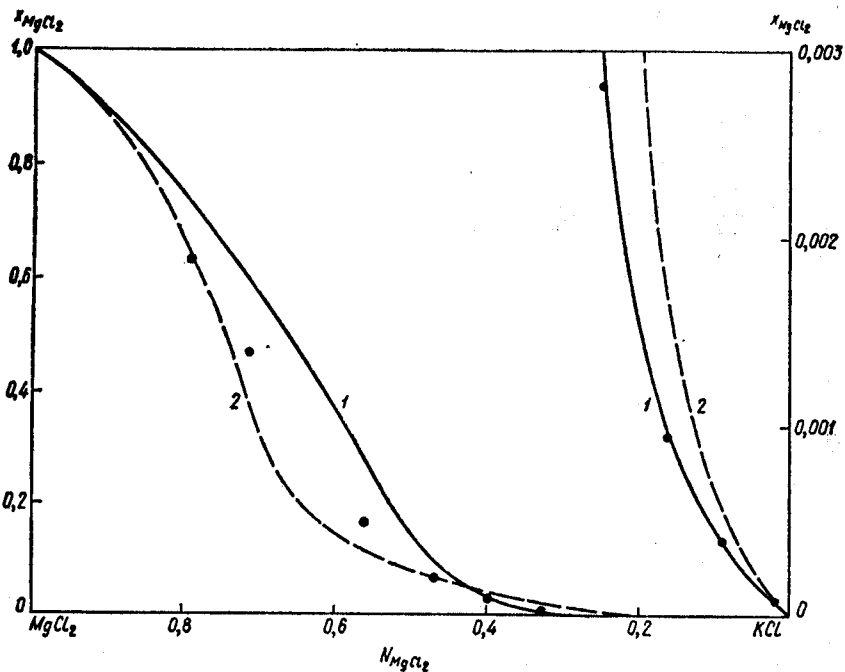


Рис. 29. Сопоставление активности $MgCl_2$ (точки) в системе $MgCl_2 - KCl$ при 1073 К с его равновесной молярной долей, рассчитанной по моделям (А, АВ, АВ₂, В) (1) и (А, А₂В, АВ₂, В) (2)

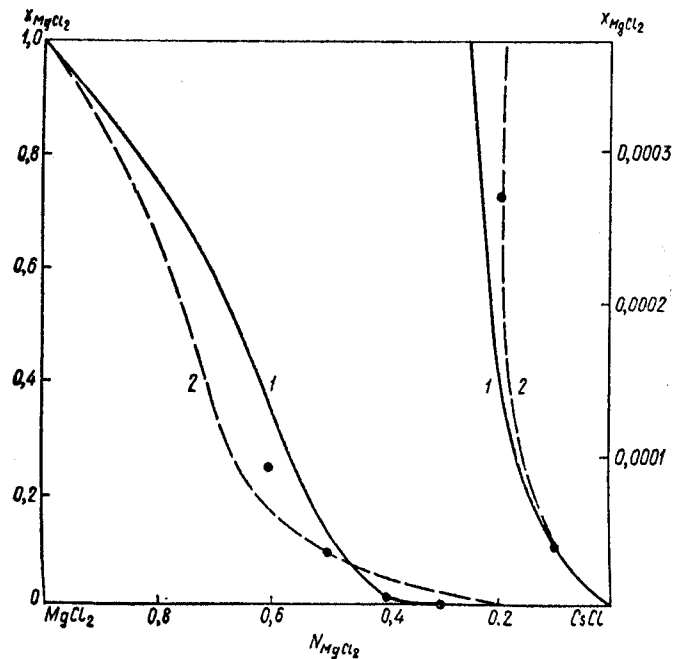


Рис. 30. Сопоставление активности $MgCl_2$ (точки) в системе $MgCl_2 - CsCl$ при 1003 К с его равновесной молярной долей, рассчитанной по моделям (А, АВ, АВ₂, В) (1) и (А, А₂В, АВ₂, В) (2)

Таблица 13. Содержание равновесных форм в расплаве $MgCl_2 - CsCl$ (моли) в зависимости от состава (N_{MgCl_2}) при 1003 К

N_{MgCl_2}	n_{MgCl_2}	n_{CsCl}	n_{CsMgCl_3}	$n_{Cs_2MgCl_4}$	Σn
0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	1,00
0,05	0,000013	0,854	0,004	0,046	0,9041
0,10	0,00003	0,7087	0,0086	0,091	0,8083
0,15	0,000054	0,5643	0,0142	0,1357	0,7142
0,20	0,000097	0,4219	0,0217	0,1782	0,6219
0,25	0,00019	0,2840	0,0336	0,2162	0,5340
0,30	0,0005	0,1587	0,0577	0,2418	0,4587
0,35	0,0021	0,0697	0,1155	0,2324	0,4197
0,40	0,0092	0,0300	0,2117	0,1791	0,4300
0,45	0,0296	0,0145	0,3052	0,1152	0,4648
0,50	0,0731	0,0076	0,3614	0,0655	0,5076
0,55	0,1407	0,0044	0,3730	0,0363	0,5544
0,60	0,2236	0,0029	0,3556	0,0207	0,6028
0,65	0,3142	0,0020	0,3235	0,0122	0,6519
0,70	0,4087	0,0015	0,2840	0,0072	0,7014
0,75	0,5053	0,0011	0,2405	0,0042	0,7511
0,80	0,6031	0,0008	0,1946	0,0023	0,8008
0,85	0,7017	0,0005	0,1472	0,0011	0,8505
0,90	0,8007	0,0003	0,0988	0,0004	0,9002
0,95	0,9002	0,0001	0,0496	0,0001	0,9500
1,00	1,00	0,00	0,00	0,00	1,00

АВ₂, В) привело к улучшению сходимости рассчитанных значений молярной доли первого компонента, нанесенной на рисунке пунктиром, с его термодинамической активностью.

Энтропии образования комплексных соединений $KMgCl_3$ и K_2MgCl_4 приблизительно оценивались со СКО = 1 Дж · К⁻¹ · моль⁻¹ по варианту их определения, который изложен при системе $MnCl_2 - NaCl$. Ниже приведены стандартные термодинамические свойства комплексных соединений: $KMgCl_3 - \Delta G^0 = -39,2$ кДж/моль, $\Delta S^0 = +2,3$ Дж × К⁻¹ · моль⁻¹, $\Delta H^0 = -36,7$ кДж/моль; $K_2MgCl_4 - \Delta G^0 = -49,4$ кДж/моль, $\Delta S^0 = +4,1$ Дж · К⁻¹ · моль⁻¹, $\Delta H^0 = -45,0$ кДж/моль.

Система $MgCl_2$ (А) — $CsCl$ (В) при 1003 К. По фазовому термическому анализу в системе образуется три конгруэнтно плавящихся соединения $CsMgCl_3$, Cs_2MgCl_4 и Cs_3MgCl_6 [30]. Вычисленное по модели (А, АВ, АВ₂, В) содержание всех равновесных форм (моли) при различных исходных составах солевой смеси (N_A) приведено в табл. 13. По данным этой таблицы найдены молярные доли всех равновесных форм.

При расчетах использовались экспериментальные данные по энтальпии смешения и свободной энергии образования расплава из компонентов системы по [29].

Соответствие модели истинному содержанию структурных элементов в солевой смеси хорошо соблюдается только в области от нуля до ~ 45 % хлорида магния (см. рис. 30), а далее наблюдаются расхождения, как и в системе $MgCl_2 - KCl$. Использование модели (А, А₂В,

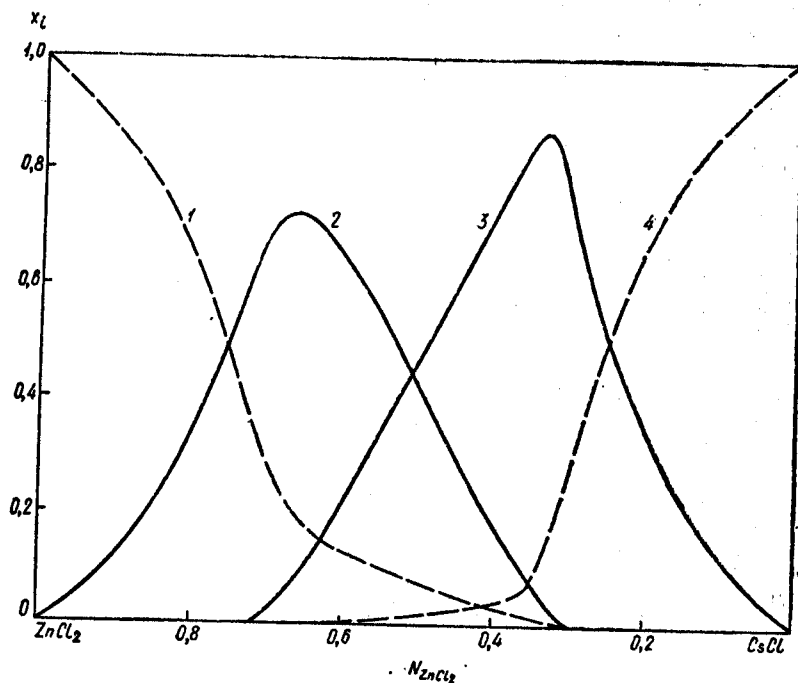


Рис. 31. Рассчитанные по модели (А, А₂В, АВ₂, В) молярные доли равновесных форм x_i — исходный состав расплава системы $ZnCl_2$ — $CsCl$ при 923 К: 1 — x_{ZnCl_2} ; 2 — $x_{CsZn_2Cl_3}$; 3 — $x_{Cs_2ZnCl_4}$; 4 — x_{CsCl}

АВ₂, В) не привело к улучшению сходимости рассчитанных значений молярной доли первого компонента с его термодинамической активностью (пунктирная линия на рис. 30). Энтропии образования комплексных соединений $CsMgCl_3$ и Cs_2MgCl_4 приближенно оценивались так, как в предыдущих системах. Большие среднеквадратичные отклонения для стандартных энтропий образования комплексных соединений связаны или с неточностью принятой модели, или же с погрешностью в исходных экспериментальных данных: точность определения парциальной свободной энергии хлорида магния авторы [67] оценивают в $\pm 0,5$ кДж/моль. Стандартные термодинамические свойства комплексных соединений следующие: $CsMgCl_3$ — $\Delta G^0 = -48,4$ кДж/моль, $\Delta S^0 = -0,40$ Дж · К⁻¹ · моль⁻¹, $\Delta G^0 = -49,1$ кДж/моль; Cs_2MgCl_4 — $\Delta G^0 = -69,2$ кДж/моль, $\Delta S^0 = -0,76$ Дж · К⁻¹ · моль⁻¹, $\Delta H^0 = -69,96$ кДж/моль (ΔS^0 оценена со СКО = 0,7 Дж · К⁻¹ · моль⁻¹).

Система $ZnCl_2$ (А) — $CsCl$ (В) при 923 К. По фазовому термическому анализу в системе образуются конгруэнтно плавящиеся соединения $CsZn_2Cl_3$, Cs_2ZnCl_4 и Cs_3ZnCl_5 [7, 31, 13]. Образование соединения $CsZn_2Cl_3$ несомненно связано с ассоциированным состоянием расплавленного хлорида цинка. Наиболее приемлемой должна оказаться модель, предусматривающая образование в расплаве двух комплексных соединений $CsZn_2Cl_3$ и Cs_2ZnCl_4 .

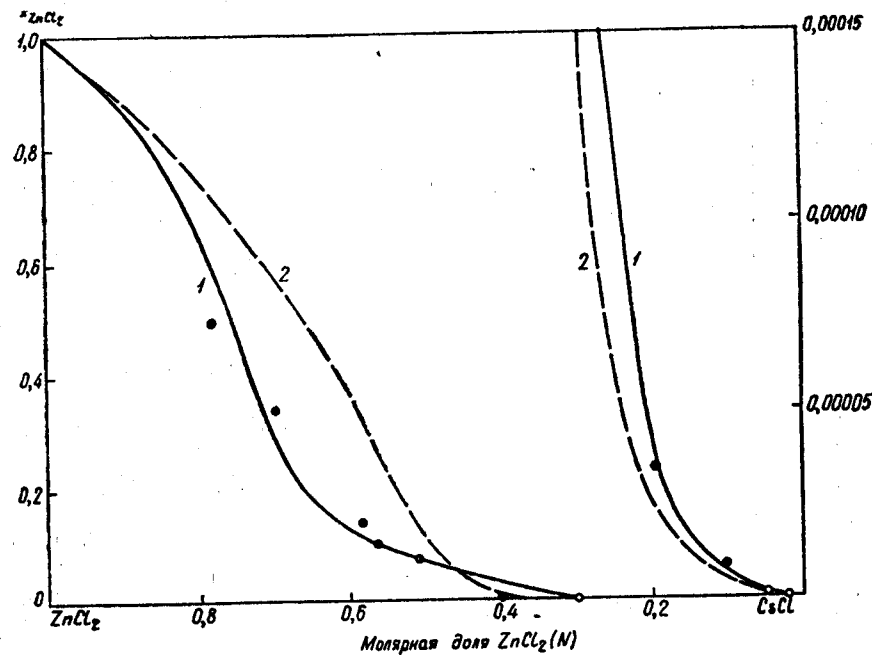


Рис. 32. Сопоставление активности $ZnCl_2$ (точки) с его равновесной молярной долей, рассчитанной по моделям (А, А₂В, АВ₂, В) (1) и (А, АВ, АВ₂, В) (2)

Рассчитанное по модели (А, А₂В, АВ₂, В) содержание всех структурных элементов расплава (моли) при различных исходных составах солевой смеси (N_A) сведены в табл. 14. По данным этой таблицы вычислены молярные доли всех структурных элементов, зависимость которых от исходного состава представлена на рис. 31. При расчетах использовали экспериментальные данные по энтальпии смешения при 938 К, и по свободной энергии образования расплавленной смеси при 923 К из [29]. Энтропия образования расплава при 923 К получена сочетанием данных таблиц 114 и 115 в работе [29] по уравнению, связующему эти функции. Изменение энтальпии при переходе от 923 к 938 К не учитывалось. Зависимость молярной доли свободного, не связанного в комплексы, хлорида цинка от состава расплава изображена на рис. 32, из которого видно хорошее совпадение рассчитанных молярных долей с термодинамической активностью. Молярные доли, рассчитанные по модели (А, АВ, АВ₂, В), представлены на рисунке пунктирной линией. Сопоставление энтропии образования расплава из компонентов системы $\Delta S_{экип}$, рассчитанной конфигурационной энтропии $\Delta S_{конф}$ и $\Delta S_{хим} = (\Delta S_{хим} = n_{A_2B} \cdot \Delta S_{A_2B}^0 + n_{AB} \cdot \Delta S_{AB}^0)$ приведено на рис. 33. По значениям $\Delta S_{хим}$ при различных составах оценены стандартные энтропии образования комплексных соединений $\Delta S_{A_2B}^0$ и ΔS_{AB}^0 (ΔS^0 оценено со СКО = 1 Дж · К⁻¹ · моль⁻¹). Стандартные термодинамические свойства комплексных соединений сле-

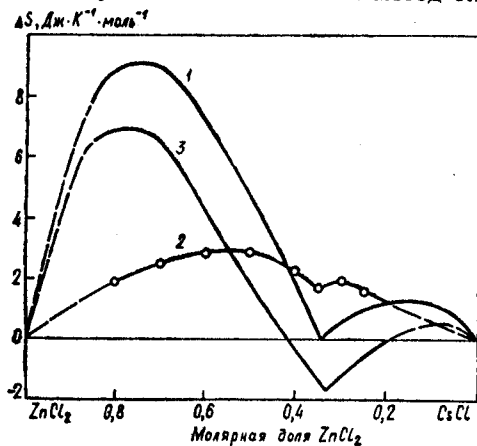
Таблица 14. Содержание равновесных форм в расплаве $ZnCl_2 - CsCl$ (моли) в зависимости от состава (N_{ZnCl_2}) при 923 К

N_{ZnCl_2}	n_{ZnCl_2}	n_{CsCl}	$n_{CsZn_2Cl_4}$	$n_{Cs_2ZnCl_4}$	Σn
0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	1,00
0,05	0,000002	0,8500	0,000	0,050	0,900
0,10	0,000006	0,7000	0,000	0,100	0,800
0,15	0,000012	0,5500	0,000001	0,150	0,700
0,20	0,000026	0,4001	0,000004	0,200	0,6001
0,25	0,000058	0,2502	0,000021	0,2499	0,5002
0,30	0,000409	0,1019	0,00035	0,2989	0,4016
0,35	0,00596	0,02517	0,02108	0,3019	0,3541
0,40	0,01302	0,01579	0,06325	0,2605	0,3526
0,45	0,01976	0,01168	0,10738	0,2155	0,3543
0,50	0,02701	0,0089	0,15163	0,1697	0,3572
0,55	0,03561	0,00667	0,19515	0,1241	0,3615
0,60	0,04730	0,00467	0,23669	0,07932	0,3680
0,65	0,06752	0,00273	0,27256	0,03735	0,3802
0,70	0,12364	0,00093	0,2845	0,00726	0,4163
0,75	0,2528	0,000234	0,2482	0,000779	0,5020
0,80	0,4006	0,000089	0,1996	0,000151	0,6004
0,85	0,5502	0,000041	0,1499	0,000038	0,7002
0,90	0,70007	0,000019	0,09996	0,000015	0,8001
0,95	0,85002	0,000007	0,050	0,000001	0,9000
1,00	1,00	0,00	0,00	0,00	1,00

дующие: $CsZn_2Cl_4 - \Delta G^0 = -78,7$ кДж/моль, $\Delta S^0 = +24,0$ Дж · К⁻¹ × моль⁻¹, $\Delta H^0 = -56,5$ кДж/моль; $Cs_2ZnCl_4 - \Delta G^0 = -129,3$ кДж/моль, $\Delta S^0 = -5,9$ Дж · К⁻¹ · моль⁻¹, $\Delta H^0 = -134,7$ кДж/моль.

Перед изложением содержания шестой главы, в которой метод пробных моделей распространен на симметричные солевые системы с общим анионом и выраженным комплексобразованием, обсудим особенности определения термодинамических свойств комплексных соединений в расплавах асимметричных солевых систем.

Разработанный в 1975 г. метод определения содержания структур-



ных элементов расплава асимметричных солевых систем с комплексобразованием был проверен на некоторых системах и результаты опубликовались в журналах [25, 27, 76]. Эти системы включены в содержание книги после проведенных повторных расчетов и некоторых уточнений. Все одиннадцать бинарных асим-

Рис. 33. Составляющие энтропии образования расплава системы $ZnCl_2 - CsCl$ при 923 К: 1 — $\Delta S_{оп}$; 2 — $\Delta S_{конф}$; 3 — $\Delta S_{хим}$

метричных солевых систем, включенных в эту главу, по результатам их исследования можно разделить на три группы.

К первой группе отнесены шесть систем: $CoCl_2 - LiCl$, $CoCl_2 - NaCl$, $CoCl_2 - KCl$, $PbCl_2 - CsCl$, $MnCl_2 - NaCl$ и $MgCl_2 - NaCl$. Для этих систем наблюдается совпадение вычисленной молярной доли компонента-комплексобразователя, не связанного в комплексы, с его термодинамической активностью при использовании структурной модели, предусматривающей образование в расплаве двух комплексных соединений $MMeCl_3$ и M_2MeCl_4 , т. е. модели (А, АВ, АВ₂, В).

Найденные термодинамические характеристики образующихся в этих системах комплексных соединений (энергии Гиббса, энтропии и энтальпии образования из компонентов) несомненно достоверны. Вторая группа, включающая системы $MnCl_2 - KCl$, $MnCl_2 - CsCl$, $MgCl_2 - KCl$ и $MgCl_2 - CsCl$, характеризуется тем, что к указанным системам в основном не применима модель (А, АВ, АВ₂, В) и модель (А, А₂В, АВ₂, В). Первая модель (А, АВ, АВ₂, В) достоверна только в области концентраций компонента-комплексобразователя от нуля примерно до 40—50 %, а при больших концентрациях наблюдаются расхождения; рассчитанная равновесная молярная доля первого компонента (А) превосходит его термодинамическую активность.

Для второй модели (А, А₂В, АВ₂, В) в области концентраций выше 50 % компонента-комплексобразователя рассчитанная равновесная молярная доля первого компонента (А) меньше его термодинамической активности. Такая особенность систем с участием хлоридов марганца и магния, возможно, связана с частичным ассоциированным состоянием этих солей. В связи с изложенным термодинамические свойства комплексных соединений в системах второй группы, определяемые с использованием модели (А, АВ, АВ₂, В), следует считать только оценочными за исключением стандартной свободной энергии образования соединения АВ₂ из компонентов, поскольку ее определение при обеих моделях одинаково.

К третьей группе относится единственная система $ZnCl_2 - CsCl$. Для этой системы наблюдается хорошее совпадение вычисленной по модели (А, А₂В, АВ₂, В) молярной доли первого компонента (А) с его термодинамической активностью, что, вероятно, связано со склонностью хлорида цинка к ассоциации.

Термодинамические свойства комплексных соединений $CsZn_2Cl_4$ и Cs_2ZnCl_4 характеризуют эти соединения как весьма устойчивые. Примечательно, что энтропия образования соединения $CsZn_2Cl_4$ положительна и большая.

Применительно к расплавам двойных асимметричных солевых систем с общим анионом и выраженным комплексобразованием необходимо различать в системе по составу две области. Область, примыкающая к индивидуальному компоненту, который в процессе комплексобразования участвует как лиганд, характеризуется образованием предельного дискретного анионного комплекса при избытке лиганда. Протяженность этой области зависит от состава комплекса и его стабильности, а в случае очень прочных комплексов распространяется до стехиометрического состава. Другая область включает составы вплоть

до индивидуального компонента-комплексобразователя. В этой области имеет место превращение структуры предельного анионного комплекса через ряд промежуточных в структуру индивидуального компонента-комплексобразователя. Какие возникают промежуточные структуры ответить затруднительно, но наличие в расплаве ряда комплексных соединений в этой области несомненно, о чем имеются косвенные доказательства.

Метод пробных моделей, используемый в этом исследовании, позволил учесть комплексобразование в этой области, поскольку критерием достоверности модели принято совпадение вычисленной мольной доли компонента-комплексобразователя, не связанного в комплексы, с его термодинамической активностью, для одного и того же стандартного состояния. Учитывая сложность строения расплава такого типа систем, найденные модели следует рассматривать как эффективные, а вычисленные термодинамические свойства комплексных соединений как оценочные.

Глава VI

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РАСПЛАВАХ СИММЕТРИЧНЫХ СОЛЕВЫХ СИСТЕМ ТИПА $MeX(A) - MX(B)$

1. Схема расчета термодинамических свойств комплексных соединений

Рассмотрим равновесную солевую смесь, состоящую из 0,5 моля компонента А и 0,5 моля компонента В при температуре, превышающей температуру плавления компонентов и соединения. Естественно, соединение АВ в расплаве будет частично диссоциировано на исходные компоненты. Если степень диссоциации соединения АВ обозначим α , то в моле расплава эквимольного состава будет находиться в равновесии $0,5\alpha$ молей компонента А, $0,5\alpha$ молей компонента В и $0,5(1 - \alpha)$ молей соединения АВ, а соответственно их молярные доли в смеси составят

$$x_A = \frac{\alpha}{1 + \alpha}, \quad x_B = \frac{\alpha}{1 + \alpha} \quad \text{и} \quad x_{AB} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}.$$

Отсюда константа нестойкости соединения АВ будет равна $k = \frac{x_A x_B}{x_{AB}} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2}$, а стандартная свободная энергия Гиббса образования соединения АВ

$$\Delta G_{AB}^0 = RT \ln \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2}. \quad (VI.1)$$

Из опыта известна интегральная свободная энергия образования моля такой смеси из компонентов

$$\Delta G = 0,5\Delta\bar{G}_A + 0,5\Delta\bar{G}_B.$$

Эту сумму можно рассматривать состоящей из свободной энергии образования n_3 молей соединения АВ и свободной энергии смешения всех структурных составляющих при равновесии

$$0,5\Delta\bar{G}_A + 0,5\Delta\bar{G}_B = n_3 \cdot \Delta G_{AB}^0 + RT \left(n_1 \ln \frac{n_1}{\Sigma n} + n_2 \ln \frac{n_2}{\Sigma n} + n_3 \ln \frac{n_3}{\Sigma n} \right), \quad (VI.2)$$

где n_1 и n_2 количество молей компонента при равновесии; n_3 — количество молей соединения АВ; $\Sigma = n_1 + n_2 + n_3$. Для определения α

воспользуемся уравнением (VI.2), выразив слагаемые справа через α :

$$0,5\Delta\bar{G}_A + 0,5\Delta\bar{G}_B = RT \left(0,5(1-\alpha) \ln \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} + \right. \\ \left. + \alpha \ln \frac{\alpha}{1+\alpha} + 0,5(1-\alpha) \ln \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \right),$$

которое после преобразования упростится

$$0,5\Delta\bar{G}_A + 0,5\Delta\bar{G}_B = RT \ln \frac{\alpha}{1+\alpha}. \quad (VI.3)$$

Определение количества молей всех равновесных форм n_A , n_B , n_{AB} при различных исходных составах смеси. Знание количества молей всех равновесных структурных форм, в которых компоненты находятся в расплаве, позволяет сделать заключение о структуре расплава, а сопоставление молярных долей компонента-комплексобразователя с его термодинамической активностью подтвердить достоверность принятой модели.

Модель А, АВ, В. Очевидно, условие материального баланса

$$(1) \quad (3) \quad (2) \quad n_1 + n_2 + 2n_3 = 1 \quad (VI.4)$$

и справедливо уравнение $n_1 + n_3 = N_A$.

Выразим обратную величину константы равновесия (константу неустойчивости) количеством молей всех равновесных форм

$$K = \frac{x_A x_B}{x_{AB}} = \frac{n_1 n_2}{n_3 (n_1 + n_2 + n_3)}. \quad (VI.5)$$

Учитывая, что n_1 как и n_2 изменяется с составом от нуля до единицы можно заранее задавать значение n_1 при совместном решении уравнений (VI.4) и (VI.5) для нахождения n_2 и n_3 , используя известную K .

Поскольку при расчетах константа равновесия принимается независимой от состава смеси, то n_{AB} и x_{AB} выразятся кривыми с максимумом при $N_A = 0,5$ и двумя симметричными относительно максимума ветвями.

Определение энтропии и энтальпии образования соединения АВ. Энтропия образования соединения АВ определялась по найденным расчетом ΔG_{AB}^0 и n_{AB} с привлечением известной из опыта энтальпии смешения $\Delta H_{оп}^*$ для эквимольного состава расплава.

Исходя из теории идеальных ассоциированных растворов, опытную энтальпию смешения можно рассматривать состоящей из двух слагаемых: вклада свободной энергии Гиббса образования соединения $n_{AB} \times \Delta G_{AB}^0$ и энтропии образования соединения

$$\Delta H_{оп}^* = n_{AB} \Delta G_{AB}^0 + n_{AB} T \Delta S_{AB}^0. \quad (VI.6)$$

По выражению (VI.6) для эквимольного состава расплава ($N_A = 0,5$) по известным $\Delta H_{оп}^*$, ΔG_{AB}^0 и n_{AB} находим энтропию образования соединения ΔS_{AB}^0 .

Определение ΔS_{AB}^0 можно выполнить по другому варианту. Из опытной энтропии образования эквимольного солевого расплава вычитаем

конфигурационную энтропию образования смеси, которую рассчитываем, используя известные значения n_A , n_B , n_{AB} , x_A , x_B , x_{AB} для этого состава. Полученную разность делим на n_{AB} и находим ΔS_{AB}^0 . Найденные значения ΔG_{AB}^0 , ΔS_{AB}^0 и ΔH_{AB}^0 при эквимольном составе следует рассматривать как опорные, их правомочно распространить на всю область составов солевой смеси.

Насколько справедливо такое утверждение можно убедиться на конкретных солевых системах, для чего по уравнению (VI.6) рассчитывается энтальпия образования расплава при различных составах последнего и сопоставляется с опытными значениями. Опытные и вычисленные энтальпии должны совпадать, если ΔS_{AB}^0 и ΔG_{AB}^0 остаются постоянными с изменением состава солевой смеси.

2. Результат расчета термодинамических свойств комплексных соединений в симметричных солевых системах

Система AgCl (А) — CsCl (В) при 933 К. По фазовому термическому анализу в системе образуется конгруэнтно плавящееся соединение $CsAgCl_2$ [7, 12]. Данные по энтальпии смешения и энергии Гиббса образования расплава из компонентов заимствованы из работы [29]. Рассчитанные по изложенной выше схеме по модели (А, АВ, В) количества молей AgCl, CsCl и $CsAgCl_2$ при равновесии для различных исходных составов смеси приведены в табл. 15. По этим данным

Таблица 15. Содержание равновесных форм в расплаве AgCl — CsCl (моли) в зависимости от состава (N_{AgCl}) при 933 К

N_{AgCl}	n_{AgCl}	n_{CsCl}	n_{CsAgCl_2}	Zn
0,00	0,00	1,00	0,00	1,00
0,05	0,0101	0,9101	0,0399	0,9601
0,10	0,0211	0,8211	0,0789	0,9211
0,15	0,0335	0,7335	0,1165	0,8835
0,20	0,0476	0,6476	0,1524	0,8476
0,25	0,0640	0,5640	0,1859	0,8139
0,30	0,0837	0,4836	0,2163	0,7836
0,35	0,1075	0,4076	0,2424	0,7575
0,40	0,1371	0,3372	0,2628	0,7371
0,45	0,1740	0,2740	0,2760	0,7240
0,50	0,2195	0,2195	0,2805	0,7195
0,55	0,2740	0,1740	0,2760	0,7240
0,60	0,3372	0,1371	0,2628	0,7371
0,65	0,4075	0,1076	0,2424	0,7575
0,70	0,4836	0,0837	0,2163	0,7836
0,75	0,5640	0,0640	0,1859	0,8139
0,80	0,6476	0,0476	0,1524	0,8476
0,85	0,7335	0,0335	0,1165	0,8835
0,90	0,8211	0,0211	0,0789	0,9211
0,95	0,9101	0,0101	0,0399	0,9601
1,00	1,00	0,00	0,00	1,00

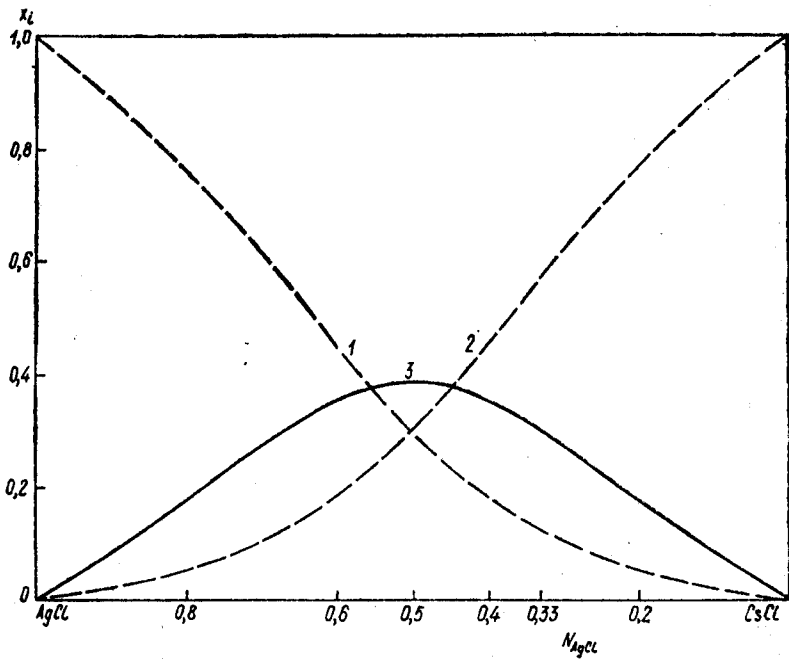


Рис. 34. Рассчитанные по модели (А, АВ, В) молярные доли равновесных форм x_i — исходный состав расплава системы $\text{AgCl} - \text{CsCl}$ при 933 К:
1 — x_{AgCl} ; 2 — x_{CsCl} ; 3 — x_{CsAgCl} .

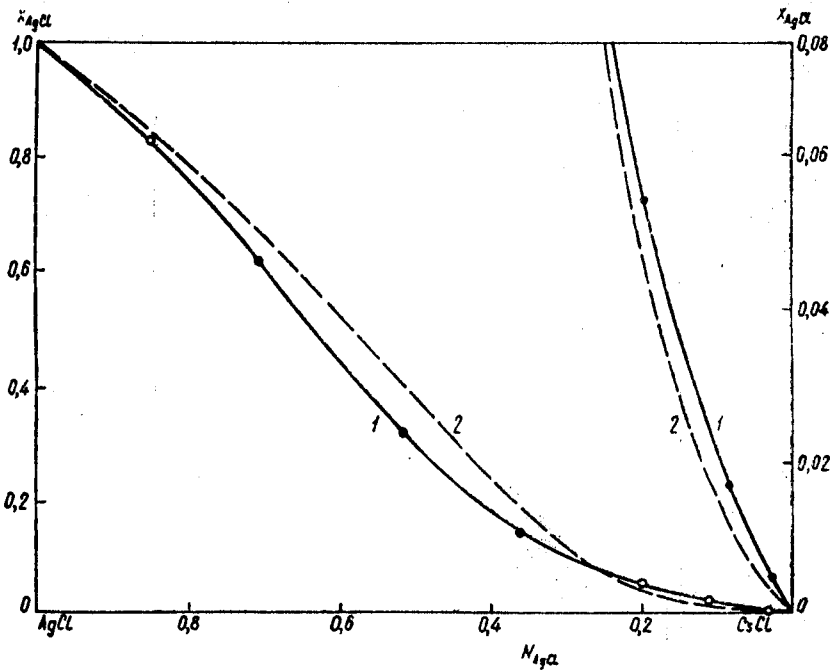


Рис. 35. Сопоставление активности AgCl (точки) с его равновесной молярной долей, рассчитанной по моделям (А, АВ, В) (1) и (А, АВ, АВ₂, В) (2)

Рис. 36. Составляющие энтропии образования расплава системы $\text{AgCl} - \text{CsCl}$ при 933 К:
1 — $\Delta S_{\text{оп}}$; 2 — $\Delta S_{\text{конф}}$; 3 — $\Delta S_{\text{хим}}$

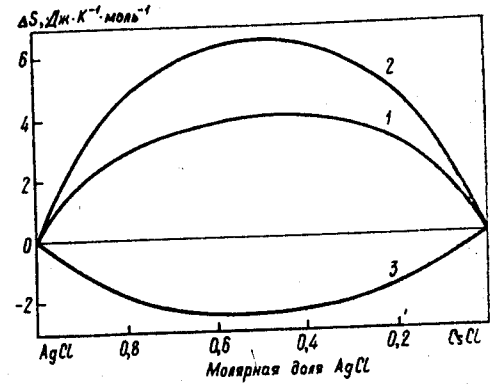
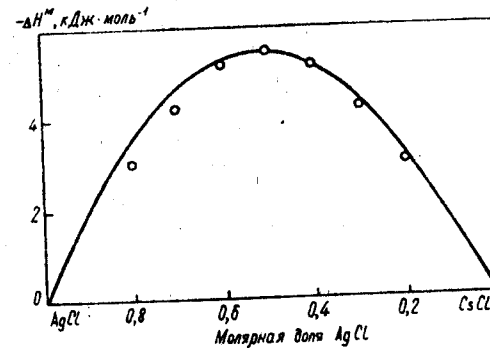


Рис. 37. Рассчитанные (точки) и опытные (сплошная линия) энтальпии образования расплава системы $\text{AgCl} - \text{CsCl}$ при 933 К



вычислены молярные доли трех форм, которые представлены на рис. 34. Видно, что кривые молярная доля — состав симметричны относительно эквимольного состава.

Рассчитанные молярные доли компонента-комплексообразователя полностью совпадают с его термодинамической активностью, определенной по парциальным свободным энергиям хлорида серебра [29] (рис. 35), тем самым подтверждается принятая модель расплава системы. Кривая 2 на рис. 35, полученная расчетом по модели (А, АВ, АВ₂, В), не совпадает с кривой активности, как и следовало ожидать. Расчет x_{AgCl} по модели (А, АВ, АВ₂, В) производился по методу, который был использован для асимметричных систем.

Для определения энтропии образования соединения CsAgCl_2 рассчитывали конфигурационную энтропию смешения по найденным молям и молярным долям всех сосуществующих структурных форм для различных составов смеси. Учитывая, что опытная энтропия образования расплавленной смеси солей по данным [29] состоит из конфигурационной энтропии смешения всех форм и вклада энтропии образования соединения (который обозначен как $\Delta S_{\text{хим}} = n_{\text{AB}} \cdot \Delta S_{\text{AB}}^0$), последний найдем из равенства

$$\Delta S_{\text{хим}} = \Delta S_{\text{оп}} - \Delta S_{\text{конф}} \quad (\text{VI.7})$$

На рис. 36 представлена зависимость этих энтропийных величин от состава расплава.

Насколько соблюдается постоянство ΔS_{AB}^0 и ΔG_{AB}^0 при изменении состава смеси видно из рис. 37, где сопоставляется опытная энтальпия смешения (сплошная линия) по данным [29] и рассчитанные

Таблица 16. Содержание равновесных форм в расплаве AgBr — CsBr (моли) в зависимости от состава (N_{AgBr}) при 936 К

N_{AgBr}	n_{AgBr}	n_{CsBr}	n_{CsAgBr_2}	Σn
0,00	0,00	1,00	0,00	1,00
0,05	0,01257	0,9126	0,03743	0,9626
0,10	0,02630	0,8263	0,07370	0,9263
0,15	0,04152	0,7415	0,1085	0,8915
0,20	0,05865	0,6586	0,1413	0,8585
0,25	0,07829	0,5783	0,1717	0,8283
0,30	0,1012	0,5012	0,1988	0,8012
0,35	0,1283	0,4283	0,2217	0,7783
0,40	0,1607	0,3607	0,2393	0,7607
0,45	0,1995	0,2995	0,2505	0,7495
0,50	0,2457	0,2457	0,2543	0,7457
0,55	0,2995	0,1995	0,2505	0,7495
0,60	0,3607	0,1607	0,2393	0,7607
0,65	0,4283	0,1283	0,2217	0,7783
0,70	0,5012	0,1012	0,1988	0,8012
0,75	0,5783	0,07829	0,1717	0,8283
0,80	0,6586	0,05865	0,1413	0,8585
0,85	0,7415	0,04152	0,1085	0,8915
0,90	0,8263	0,02630	0,0737	0,9263
0,95	0,9126	0,01257	0,03743	0,9626
1,00	1,00	0,00	0,00	1,00

значения энтальпии по уравнению (VI.6) в виде $\Delta H_{расч}^m = n_{AB} \times \Delta G_{AB}^0 + n_{AB} \cdot T \Delta S_{AB}^0$.

Как видно из этого рисунка, в интервале от нуля до 60 % AgCl совпадение энтальпий полное, а от 60 до 80 % AgCl наблюдаются расхождения, которые, вероятно, связаны с изменением ΔS_{AB}^0 под влиянием среды (хлорида серебра).

Термодинамические свойства комплексного соединения $CsAgCl_2$ следующие: $\Delta G^0 = -11,1$ кДж/моль, $\Delta S^0 = -8,9$ Дж · К⁻¹ · моль⁻¹, $\Delta H^0 = -19,4$ кДж/моль.

Система AgBr (А) — CsBr (В) при 936 К. По фазовому термическому анализу в системе образуется конгруэнтно плавящееся соединение $CsAgBr_2$ и инконгруэнтно плавящееся соединение Cs_2AgBr_3 [12].

Данные по энтальпии смешения и энергии Гиббса образования расплава из компонентов заимствованы из работы [29]. Рассчитанные по изложенной выше схеме по модели (А, АВ, В) количества молей AgBr, CsBr и $CsAgBr_2$ при равновесии для различных исходных составов смеси приведены в табл. 16. По данным этой таблицы вычислены молярные доли всех трех форм, зависимость которых от исходного состава аналогична той, которая представлена рис. 34.

Рассчитанные молярные доли компонента-комплексообразователя совпали с его термодинамической активностью, определенной по парциальным свободным энергиям бромид серебра [29], тем самым подтверждая принятую модель расплава системы (А, АВ, В).

Поскольку в системе образуется инконгруэнтно плавящееся сое-

динение Cs_2AgBr_3 , была проверена пригодность модели, учитывающей совместное присутствие двух комплексных соединений: АВ и АВ₂. Для этой модели расхождение между рассчитанной молярной долей бромида серебра и его термодинамической активностью очевидно, но меньше, чем в случае аналогичной хлоридной системы.

Как и для хлоридной системы, при большом избытке бромида цезия от 100 до ~80 % рассчитанные молярные доли бромида серебра по модели (А, АВ, АВ₂/, В) близко совпадали с его активностью. Весьма вероятно, что это связано с присутствием в расплаве малых количеств комплексного соединения Cs_2AgBr_3 . Расчеты энтропии образования соединения $CsAgBr_2$ выполнены по той же схеме, которая была применена для системы AgCl — CsCl.

Термодинамические свойства соединения $CsAgBr_2$ следующие: $\Delta G^0 = -8,92$ кДж/моль, $\Delta S^0 = -13,6$ Дж · К⁻¹ · моль⁻¹, $\Delta H^0 = -21,6$ кДж/моль. Комплексное соединение $CsAgCl_2$ более устойчиво в расплаве, чем соединение $CsAgBr_2$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баймаков Ю. В., Халфин Б. И. // *Металлург.*— 1939.— № 8.— С. 81 (Цит. по [10]).
2. Баранов С. П., Присяжный В. Д., Григорьева А. С. Исследование смешанных расплавов $ZnCl_2 - TiCl$ и $ZnCl_2 - PbCl_2$ методом комбинационного рассеяния света // *Журн. неорган. химии.*— 1973.— 18, № 3.— С. 810—813.
3. Ватолин Н. А., Пастухов Э. А. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов.— М.: Наука, 1980.— 189 с.
4. Волков С. В., Грищенко В. Ф., Делимарский Ю. К. Координационная химия солевых расплавов.— Киев: Наук. думка, 1977.— 331 с.
5. Волков С. В., Буряк Н. И., Бабушкина О. Б. Электронные спектры поглощения и координация марганца (II) в индивидуальных хлоридных расплавах и растворах // *Журн. неорган. химии.*— 1977.— 22, № 9.— С. 2392—2396.
6. Волков С. В., Яцимирский К. Б. Спектроскопия расплавленных солей.— Киев: Наук. думка, 1977.— 260 с.
7. Воскресенская Н. К., Евсеева Н. Н., Беруль С. И., Верешетина И. П. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей.— М.: Л.: Изд-во АН СССР, 1961.— Т. 1.— 845 с.
8. Воскресенская Н. К., Евсеева Н. Н., Беруль С. И., Верешетина И. П. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей.— М.: Л.: Изд-во АН СССР, 1961.— Т. 2.— 385 с.
9. Воскресенская Н. К. Опыт классификации кривых растворимости в двойных солевых системах с простой эвтектикой // *Изв. сектора физ.-хим. анализа.*— 1953.— 23.— С. 155—175.
10. Делимарский Ю. К., Марков Б. Ф. Электрохимия расплавленных солей.— М.: *Металлургиздат*, 1960.— 325 с.
11. Дергунов Е. П., Бергман А. Г. К вопросу о комплексобразовании между хлоридами щелочных и щелочноземельных металлов // *Докл. АН СССР.*— 1950.— 75, № 6.— С. 815—818.
- 12—14. *Диаграммы плавкости солевых систем* / Под ред. В. И. Посыпайко, Е. А. Алексеевой.— М.: *Металлургия*, 1977.— Ч. 1—3.
15. *Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные системы* / Под ред. В. И. Посыпайко, Е. А. Алексеевой.— М.: *Химия*, 1977.— 325 с.
16. *Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные взаимные системы* / Под ред. В. И. Посыпайко, Е. А. Алексеевой.— М.: *Химия*, 1977.— 392 с.
17. *Диаграммы плавкости солевых систем. Многокомпонентные системы* / Под ред. В. И. Посыпайко, Е. А. Алексеевой.— М.: *Химия*, 1977.— 216 с.
18. Карпачев С. В., Пальгуев С. Определение чисел переноса катиона и аниона в чистой расплавленной соли // *Журн. физ. химии.*— 1949.— 23, вып. 8.— С. 942—952.
19. Коршунов Б. Г., Сафонов В. В., Дробот Д. В. Диаграммы плавкости хлоридных систем.— Л.: *Химия*, 1972.— 384 с.
20. Коршунов Б. Г., Сафонов В. В., Дробот Д. В. Диаграммы плавкости галогенидных систем переходных элементов.— М.: *Металлургия*, 1977.— 248 с.
21. Коршунов Б. Г., Сафонов В. В., Дробот Д. В. Фазовые равновесия в галогенидных системах.— М.: *Металлургия*, 1979.— 180 с.
22. Льюис, Рендал. *Химическая термодинамика*: (Пер. с англ.)— Л.: *Химтеоретиздат*, 1936.— 532 с.
23. Марков Б. Ф. Термодинамические свойства растворов расплавленных солей // *Укр. хим. журн.*— 1955.— 21, № 6.— С. 703—709.
24. Марков Б. Ф. Термодинамика расплавленных солевых смесей.— Киев: *Наук. думка*, 1974.— 160 с.
25. Марков Б. Ф. К вопросу о термодинамике расплавленных солевых смесей с химическим взаимодействием компонентов // *Укр. хим. журн.*— 1975.— 41, № 12.— С. 1244—1252.
26. Марков Б. Ф. Термодинамическая характеристика комплексных соединений в расплавленных солевых смесях // *Журн. физ. химии.*— 1976.— 50, № 5.— С. 1296—1298.
27. Марков Б. Ф. Термодинамика расплавов солевых систем с химическим взаимодействием компонентов // *Укр. хим. журн.*— 1977.— 43, № 8.— С. 787—799.
28. Марков Б. Ф., Волков С. В. Термодинамические свойства хлористого цинка в расплавах. Система $ZnCl_2 - LiCl$ // Там же.— 1964.— 30, № 4.— С. 341—347.
29. Марков Б. Ф., Волков С. В., Присяжный В. Д. и др. Термодинамические свойства расплавов солевых систем.— Киев: *Наук. думка*, 1985.— 170 с.
30. Марков Б. Ф., Панченко И. Д. О диаграммах состояния двойных систем хлористый магний — хлориды щелочных металлов // *Журн. общ. химии.*— 1955.— 25.— С. 2038—2043.
31. Марков Б. Ф., Панченко И. Д., Костенко Т. Г. Диаграммы фазовых превращений $RbCl - ZnCl_2$ и $CsCl - ZnCl_2$ // *Укр. хим. журн.*— 1956.— 22, № 3.— С. 287—291.
32. Марков Б. Ф., Шумина Л. А. О концентрационной зависимости электропроводности бинарных солевых расплавов // *Докл. АН СССР.*— 1956.— 110, № 3.— С. 411—413.
33. Марков Б. Ф., Чернов Р. В. Фазовые диаграммы двойных солевых систем $3. RbCl - MnCl_2$ и $CsCl - MnCl_2$ // *Укр. хим. журн.*— 1958.— 24, № 2.— С. 139—142.
34. Марков Б. Ф., Чернов Р. В. Фазовые диаграммы двойных солевых систем. $5. TiCl_3 - NaCl$, $TiCl_3 - KCl$, $TiCl_3 - RbCl_3$, $TiCl_3 - CsCl$ // Там же.— 1959.— 25, № 3.— С. 279—284.
35. Марков Б. Ф., Чернов Р. В. Фазовые диаграммы двойных солевых систем. Приложение уравнения Шредера // Там же.— 1961.— 27, № 1.— С. 34—39.
36. Марков Б. Ф., Полищук А. Ф. Электропроводность солей в области фазового перехода кристалл — расплав: Галогениды некоторых двухвалентных металлов // Там же.— 1965.— 31, № 10.— С. 1065—1070.
37. Марков Б. Ф., Присяжный В. Д., Приходько Г. П. Мольный объем расплавленных солевых смесей систем $TiCl - ZnCl_2$, $TiCl - CdCl_2$, $TiCl - PbCl_2$ // Там же.— 1969.— 35, № 2.— С. 130—132.
38. Марков Б. Ф., Присяжный В. Д., Приходько Г. П. Отражение структурного подобия солей на мольном объеме расплавленных солевых смесей // Там же.— 1970.— 36, № 3.— С. 251—253.
39. Марков Б. Ф., Монастырская В. И., Лазаренко Р. А. Термодинамические свойства расплавленных смесей $PbCl_2 - CsCl$ // Там же.— 1973.— 39, № 9.— С. 903—906.
40. Марков Б. Ф., Монастырская В. И., Лазаренко Р. А. Модель расплава системы $PbCl_2 - CsCl$ // Там же.— 1977.— 43, № 10.— С. 1047—1050.
41. Марков Б. Ф., Чукарев Н. Я., Сапаров А. Термодинамические свойства расплавов системы $BeCl_2 - (KCl - LiCl)$ эвт. // Там же.— 1974.— 40, № 11.— С. 1149—1153.
42. Медведев В. А., Бергман Г. А., Гурвич Л. В. и др. Термические константы веществ / Под ред. В. П. Глушко.— М.: *ВИНИТИ*, 1970.— Вып. 4, ч. 1.— 509 с.
43. Медведев В. А., Бергман Г. А., Васильев В. П. и др. Термические константы веществ / Под ред. В. П. Глушко.— М.: *ВИНИТИ*, 1972.— Вып. 6, ч. 1.— 367 с.
44. Медведев В. А., Бергман Г. А., Алексеев В. И. и др. Термические константы веществ / Под ред. В. П. Глушко.— М.: *ВИНИТИ*, 1974.— Вып. 7, ч. 1.— 341 с.
45. Медведев В. А., Бергман Г. А., Гурвич Л. В. и др. Термические константы веществ / Под ред. В. П. Глушко.— М.: *ВИНИТИ*, 1979.— Вып. 9.— 574 с.

46. *Медведев В. А., Бергман Г. А., Васильев В. П. и др.* Термические константы веществ / Под ред. В. П. Глушко.— М.: ВИНТИ, 1981.— Вып. 10, ч. 1.— 270 с.
47. *Ормонт Б. Ф.* Структура неорганических веществ.— М.; Л.: Гостехтеоретиздат, 1950.— 968 с.
48. *Пригожин И., Дефей Р.* Химическая термодинамика: Пер. с англ.— Новосибирск: Наука, 1966.— 509 с.
49. *Присяжный В. Д., Баранов С. П.* Спектры комбинационного рассеяния некоторых хлоридных солей и их смешанных расплавов // Тез. докл. V Всесоюз. совещ. 1. Структура и свойства электролитов.— Свердловск, 1973.— С. 60—61.
50. *Присяжный В. Д., Кириллов С. А., Василеску В. В.* Скорость ультразвука и сжимаемость смешанных солевых расплавов // Ионные расплавы.— Киев: Наук. думка, 1974.— Вып. 1.— 267 с.
51. *Строение расплавленных солей.* / Под ред. Е. А. Укше.— М.: Мир, 1966.— 431 с.
52. *Чукреев Н. Я.* Свободная энергия образования комплексного соединения Cs_2BeCl_4 в расплаве $BeCl_2 - CsCl$ // Укр. хим. журн.— 1976.— 42, № 5.— С. 535—536.
53. *Шредер И.* О зависимости между температурой плавления твердых тел и их растворимостью в жидкостях // Горн. журн.— 1890.— 4.— С. 272—327 // Цит. по БСЭ.— 2-е изд.— М., 1957.— 30.— С. 177.
54. *Яцимирский К. Б., Васильев В. П.* Константы нестойкости комплексных соединений.— М.: Изд-во АН СССР, 1959.— 206 с.
55. *Balasubrahmanyan K., Nanis L.* Raman spectrum of the liquid $PbCl_2 - KCl$ system // J. Chem. Phys.— 1964.— 40, N 9.— P. 2657—2662.
56. *Brenner A.* Determination of the composition of complexes and their instability constant by calorimetry. 1. The cuprocyanide complexes // J. Electrochem. Soc.— 1965.— 112, N 6.— P. 611—621.
57. *Brooker M. H., Huang C.-H.* Raman spectroscopic studies of structural properties of solid and molten states of the magnesium chloride — alkali metal chloride system // Can. J. Chem.— 1980.— 58, N 2.— P. 168—179.
58. *Bues W.* Raman-Spektren der Systeme $ZnCl_2 - KCl$ und $CdCl_2 - KCl$ in der Schmelze // Z. anorgan. und allg. Chem.— 1955.— 279.— S. 104—114.
59. *Bues W., El-Sayed L., Oye H. A.* Absorption and Raman spectra of the binary molten systems $MnCl_2 - AlCl_3$ and $MnCl_2 - CsCl$ // Acta Chem. Scand. A.— 1977.— 31, N 6.— P. 461—468.
60. *Cornichael N. R., Flengas S. N.* Molar volume and electrical conductivity measurements in the ternary molten salt system $NaCl - CsCl - MnCl_2$ // J. Electrochem. Soc.— 1979.— 126, N 12.— P. 2098—2110.
61. *Duke F., Leity R.* The measurement of transport numbers in pure fused salts // J. Phys. Chem.— 1955.— 59, N 6.— P. 549—556.
62. *Ellis R. B.* Raman spectra of molten mixtures of zinc halides with alkali metal halides // J. Electrochem. Soc.— 1966.— 113, N 5.— P. 485—490.
63. *Flengas S. N., KucharSKI A. S.* Theory of enthalpy of mixing in reactive charge asymmetrical molten salt systems. Part I. Binary solutions // Can. J. Chem.— 1971.— 49, N 24.— P. 3971—3985.
64. *Flood H., Urnes S.* Die Berechnung der Aktivitaten in Magnesiumchlorid — Alkalichlorid — Schmelzen aus Strukturmodellen // Z. Elektrochem.— 1955.— 59, N 1.— S. 834—839.
65. *Frank W. B., Foster L. M.* Investigation of transport phenomena in the cryolite-alumina system by means of radioactive tracers // J. Phys. Chem.— 1957.— 61, N 11.— P. 1531—1539.
66. *Hamby D. C., Scott A. B.* Thermodynamic properties of molten mixtures of cobalt chloride with some alkali halides // J. Electrochem. Soc.— 1970.— 117, N 3.— P. 319—325.
67. *Ikeuchi H., Krohn C.* Thermodynamic properties of binary liquid magnesium chloride-alkali chloride mixtures // Acta Chem. Scand.— 1969.— 23, N 7.— P. 1244—1252.
68. *Isbekov W.* Ionenüberführung von Lösungen in geschmolzenem Aluminiumbromid // Z. anorgan. Chem.— 1926.— 158, H. 1/2.— S. 87—93.
69. *Janz G. J., Dampier F. W., Lakshminarayanan G. R. et al.* Molten Salts. Vol. 1. Electrical Conductance, Density and Viscosity Data.— NSRDS—NBS15, 1968.— 139 p.
70. *Klemm W., Beyersdorfer K., Oryschewitsch J.* // Z. anorg. chem.— 1948.— 256.— S. 25.
71. *Klemm W., Weiss P.* Über binare Systeme aus Halogeniden. 1. Das System Natriumchlorid — Magnesiumchlorid // Z. anorg. und allg. Chem.— 1940.— 245, H. 3.— S. 279—284.
72. *Kleppa O. J., McCarty F. G.* Thermochemistry of charge — unsymmetrical binary fused halide systems. 2. Mixtures of magnesium chloride with the alkali chlorides and with silver chloride // J. Phys. Chem.— 1966.— 70, N 4.— P. 1249—1255.
73. *Lamsden J.* Thermodynamics of molten mixtures of alkali metal halides // Discus. Faraday Soc.— 1961.— N 32.— P. 138—146.
74. *Lamsden J.* Thermodynamics of molten salt mixtures.— London; New York: Acad. press, 1966.— 351 p.
75. *Lorenz R., Ruckstuhl W.* Kaliumbleichloride // Z. anorg. und allg. Chem.— 1906.— 52, H.1.— S. 71—80.
76. *Markov B. F.* Thermodynamic information on the structure of molten salt systems with chemical interaction between the components // Rev. Roum. Chim.— 1977.— 22, N 1.— P. 13—20.
77. *Markov B. F., Tishura T. A., Budarina A.* Thermochemical study of binary salt systems // Ibid.— 1975.— 20, N 5.— P. 597—602.
78. *Maroni V. A., Hathaway E. J., Cairns E. J.* Structural studies of magnesium halide — potassium halide melts // J. Phys. Chem.— 1971.— 75, N 1.— P. 155—159.
79. *McCarty F. G., Kleppa O. J.* Thermochemistry of alkali chloride — lead chloride liquid mixtures // Ibid.— 1964.— 68, N 12.— P. 3846—3852.
80. *Menge O.* Die binären Systeme von $MgCl_2$ und $CaCl_2$ mit den Chloriden der Metalle K, Na, Ag, Pb, Cu, Zn, Sn // Z. anorg. Chem.— 1911.— 72.— S. 167—218.
81. *Mezger W., Brenner A., Salmon H.* Determination of the composition of complexes and their instability constant by calorimetry. 2. The complex in fused potassium chloride and cadmium chloride // J. Electrochem. Soc.— 1967.— 114, N 2.— P. 131—137.
82. *Murgulescu I. G., Sternberg S.* Über die thermodynamischen Überschußgrößen binärer geschmolzener Salzgemische // Z. phys. Chem.— 1962.— 219.— S. 114—133.
83. *Ostvold T.* A thermodynamic study of some fused salt mixtures containing alkali and alkaline earth chlorides, bromides and iodides.— Trondheim, Norway: Tapir Trykk, 1971.— 247 p.
84. *Ostvold T.* Emf measurements for the determination of partial Gibbs energies and entropies of mixing of the alkali chlorides in liquid mixtures with $MnCl_2$ // Acta Chem. Scand.— 1972.— 26, N 7.— P. 2788—2796.
85. *Ostvold T.* Thermochemistry of fused halide systems. Enthalpies of mixing of the alkaline earth halides with the alkaline halides // J. phys. Chem.— 1972.— 76, N 11.— P. 1616—1628.
86. *Oyamada R.* // J. Phys. Soc. Jap.— 1974.— 36, N 3.— P. 903—905.
87. *Papatheodorou G. N., Kleppa O. J.* Enthalpies of mixing of some binary fused salt mixtures involving the chlorides of transition metals, calcium, magnesium and cadmium // J. Chem. Phys.— 1969.— 51, N 10.— P. 4624—4632.
88. *Papatheodorou G. N., Kleppa O. J.* Enthalpies of mixing of liquid nickel (II) chloride-alkali chloride mixtures at 810 °C // J. Inorg. Nucl. Chem.— 1970.— 32, N 3.— P. 889—900.
89. *Papatheodorou G. N., Kleppa O. J.* Enthalpies of mixing in the liquid mixtures of the alkali chlorides with $MnCl_2$, $FeCl_2$ and $CoCl_2$ // Ibid.— 1971.— 33, N 5.— P. 1249—1278.
90. *Papatheodorou G. N., Kleppa O. J.* The enthalpies of mixing of binary liquid mixtures of cadmium chloride with cesium and lithium chlorides // Inorg. Chem.— 1971.— 10, N 4.— P. 872—873.
91. *Pelton A. D., Thompson W. T.* A structural model for magnesium chloride—containing melts // Can. J. Chem.— 1970.— 48, N 10.— P. 1585—1598.
92. *Pelton A. D.* A complex ion model for molten halides // Can. J. Chem.— 1971.— 49, N 24.— P. 3919—3934.

93. *Popa E., Ivana E., Volkov S. V.* Electronic absorption spectra of $ZnCl_2$, $CdCl_2$ and $AgCl$ in passing from solid to molten state // *Rev. Roum. Chim.*—1970.— 15, N 11.— P. 1707—1711.
94. *Prisistajnyi V., Vasilescu V., Sternberg S.* Ultrasonic velocity and compressibility in reciprocal fused salt pairs (Cd, K, Cl, Br) and (Li, K, Cl, Br) // *J. Chem. Thermodyn.*—1971.— 3, N 6.— P. 867—876.
95. *Prisistajnyi V., Vasilescu V.* Ultrasonic velocity and compressibility in fused salt systems: $Cd, Pb \parallel Cl, Br$ // *Rev. Roum. Chim.*—1972.— 17, N 3.— P. 455—460.
96. *Reding J. M.* Densities and molar volumes of molten magnesium chloride, potassium chloride, and barium chloride mixtures // *J. Chem. Eng. Data.*—1965.— 10, N 1.— P. 1—4.
97. *Schröder L.* // *Z. phys. Chem.*—1893.— 11.— S. 449 (Цит. по [48]).
98. *Seifert H.*—J. Über die Systeme Alkalimetallchlorid / Kobalt (II) — Chlorid // *Z. anorg. und allg. Chem.*—1961.— 307, H. 3/4.— S. 137—144.
99. *Sternberg S., Vasilescu V.* Ultrasonic velocity and adiabatic compressibility in molten salt mixtures: $KCl-KBr, PbCl_2-NaCl, PbCl_2-KCl$ // *Rev. Roum. Chim.*—1967.— 12, N 10.— P. 1187—1197.
100. *Sternberg S., Vasilescu V.* Ultrasonic velocity and adiabatic compressibility in molten salt mixtures: $PbCl_2-LiCl, PbCl_2-RbCl, PbCl_2-CsCl$ // *Ibid.*—1968.— 13, N 3.— P. 265—273.
101. *Sternberg S., Vasilescu V.* Ultrasonic velocity, compressibility and excess volume of molten salts: $NaCl-(Li, K, Rb, Cs) Cl$ // *Ibid.*—1970.— 15, N 11.— P. 1665—1673.
102. *Tubandt C.* Über Elektrizitätsleitung in festen kristallisierten Verbindungen // *Z. anorg. und allg. Chem.*—1921.— 115.— S. 105—126.
103. *Vasilescu V., Volkov S., Sternberg S.* Ultrasonic velocity, compressibility and excess volume for binary mixtures of molten salts: $NaCl-ZnCl_2, KCl-ZnCl_2$ // *Rev. Roum. Chim.*—1970.— 15, N 12.— P. 1819—1825.
104. *Wirths G.* Über die Bildung von Komplexen in einigen Salzschnmelzen // *Z. Elektrochem.*—1937.— 43, H. 7.— S. 486—491.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Г л а в а I. Введение в термодинамику комплексных соединений в расплавах солевых систем	5
1. Оценка свободной энергии Гиббса образования координационно насыщенных соединений M_2MeX_4 в расплавах солевых систем типа $MeX_2 (A) - MX (B)$	7
2. Определение состава и констант нестойкости комплексных соединений в двойных системах из расплавленных солей	10
3. Расчет концентрационной зависимости энтальпии смешения расплавленных солей бинарных асимметричных систем	12
Г л а в а II. Обнаружение комплексных соединений по концентрационной зависимости термодинамических свойств расплавов солевых систем	16
1. Интегральные термодинамические свойства солевых расплавов	16
2. Парциальные термодинамические свойства компонентов солевого расплава	18
Г л а в а III. Использование результатов фазового термического анализа солевых систем для доказательства наличия комплексных соединений в расплавах	21
Г л а в а IV. Обнаружение комплексных соединений по концентрационной зависимости физико-химических свойств расплавов солевых систем	27
1. Индивидуальные расплавленные соли	27
2. Концентрационная зависимость некоторых физико-химических свойств расплавов бинарных солевых систем	32
3. Исследование структуры расплавов двойных асимметричных систем методом колебательной спектроскопии	36
Г л а в а V. Определение структуры расплава и термодинамических свойств комплексных соединений бинарных асимметричных солевых систем типа $MeX_2 (A) - MX (B)$	39
1. Метод расчета	40
2. Результат расчетов содержания равновесных структурных форм	45
Г л а в а VI. Определение структуры и термодинамических свойств комплексных соединений в расплавах симметричных солевых систем типа $MeX (A) - MX (B)$	69
1. Схема расчета термодинамических свойств комплексных соединений	9
2. Результат расчета термодинамических свойств комплексных соединений в симметричных солевых системах	71
Список литературы	76