

УДК 541.123.2:531.78+546.33'131+546.654'131

Г. И. НОВИКОВ, В. Д. ТОЛМАЧЕВА

ДАВЛЕНИЕ И СОСТАВ НАСЫЩЕННОГО ПАРА В СИСТЕМЕ
NaCl — LaCl₃

Настоящая работа посвящена тензиметрическому исследованию системы NaCl — LaCl₃ с целью изучения возможности образования парообразного двойного соединения и сопоставления свойств ее со свойствами ранее изученной системы KCl — LaCl₃ [1]. Это исследование интересно еще и потому, что термографические данные для системы NaCl — LaCl₃ [1]

Таблица 1

Содержание LaCl ₃ в расплаве, мол. %	Испарение; интервал температур 1000—1400° С $\lg p_{\text{атм}} = A - B/T, \text{°K}$	
	A	B
100,0	7,31	13930
75,0	7,13	13250
50,0	5,64	10545
33,3	5,31	9700
(100% NaCl)	5,71	9680

свидетельствуют об отсутствии в кристаллических фазах какого-либо соединения, тогда как в системе KCl — LaCl₃ их два. Для выяснения факта существования двойного соединения в парах в системе NaCl — LaCl₃, определения его термической прочности и летучести были получены и интерпретированы данные по давлению насыщенного пара и его брутто-составу. Зависимость давления насыщенного пара от температуры как для индивидуальных хлоридов LaCl₃ и NaCl, так и для расплавов их была исследована методом «точки кипения» в интервале температур 1000—1400° С. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Для приготовления смесей был использован безводный LaCl₃, полученный из оксалата лантана хлорированием его газообразной смесью CCl₄ и хлора при температуре 400° С в течение четырех часов [2]. Химический анализ смесей и возгонов был выполнен на содержание натрия методом пламенной фотометрии. Для определения лантана было применено трилонометрическое титрование с индикатором арсеназо 1 [3]. Измерение давления пара над расплавами и изучение брутто-состава пара с помощью метода «точки кипения» описано в работе [4]. Результаты измерения давления пара свидетельствуют о сильном отрицательном отклонении от закона Рауля в этих системах, что указывает на наличие в расплаве комплексных соединений.

При изучении брутто-состава пара в том же интервале температур было обнаружено, что он в пределах ошибок опыта не изменяется с температурой. Результаты приведены в табл. 2.

На основании данных табл. 1 и 2 для всех смесей были вычислены парциальные давления пара из расчета на LaCl₃, NaCl и Na₂Cl₂ путем решения системы уравнений:

$$p_{\text{общ}} = p_1 + p_2 + p_3 \quad (1)$$

$$N = \frac{p_3}{p_1 + p_2} \quad (2)$$

$$K_{\text{двм}} = \frac{p_1^2}{p_2} \quad (3)$$

p_1, p_2, p_3 — парциальные давления соответственно NaCl , Na_2Cl_2 , LaCl_3 . Полученные результаты представлены на рис. 1.

Из графика видно, что кривая парциального давления LaCl_3 имеет максимум при 50 мол. % * составе смеси. Численное значение его значительно превышает величину давления над чистым LaCl_3 . Такую высокую летучесть LaCl_3 можно объяснить, лишь исходя из предположения, что в пар переходит соединение NaLaCl_4 . Способность такого рода соединений переходить в пар из-

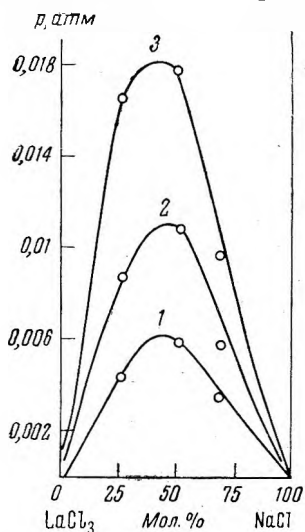


Рис. 1. Парциальное давление LaCl_3 без учета двойного соединения.

1 — 1150° С; 2 — 1200° С; 3 — 1250° С

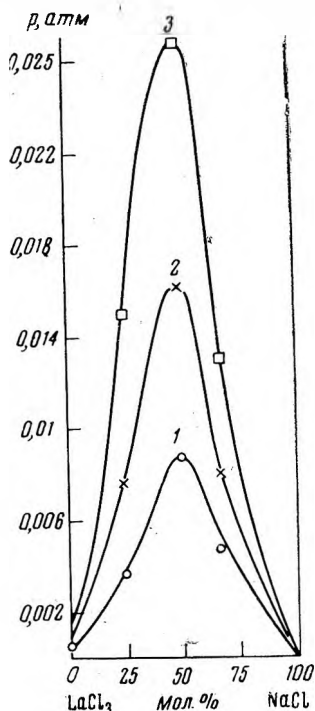
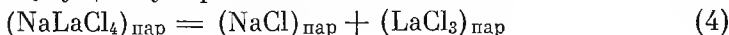


Рис. 2. Парциальное давление двойного соединения NaLaCl_4 .

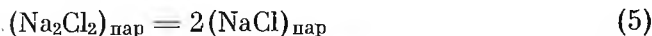
1 — 1150° С; 2 — 1200° С; 3 — 1250° С

вестна и доказана масс-спектрометрически [5].

Таким образом, есть уверенность в том, что в паровой фазе над расплавом $\text{NaCl} - \text{LaCl}_3$ существует равновесие:



наряду с известным



С целью определения значений констант равновесия процесса диссоциации двойного соединения были рассчитаны парциальные давления составляющих пара уже с учетом двойного соединения для 75%, 50%, 33,3% LaCl_3 в расплаве в широком интервале температур. Для 50% смеси расчет проводился путем решения системы уравнений:

$$p_{\text{общ}} = p_{\text{NaCl}} + p_{\text{NaLaCl}_4} + p_{\text{LaCl}_3} + p_{\text{Na}_2\text{Cl}_2} \quad (6)$$

$$N = \frac{p_{\text{NaLaCl}_4} + p_{\text{LaCl}_3}}{p_{\text{NaCl}} + p_{\text{NaLaCl}_4} + 2p_{\text{Na}_2\text{Cl}_2}} \quad (7)$$

$$K_{\text{дим}} = \frac{p_{\text{NaCl}}^2}{p_{\text{Na}_2\text{Cl}_2}} \quad (8)$$

* Проценты везде молекулярные.

Таблица 2

Брутто-состав пара (N) над расплавом, содержащим LaCl_3

75 мол. %		50 мол. %		33,3 мол. %	
$t, ^\circ\text{C}$	$N = \frac{n^* \text{LaCl}_3}{n^* \text{NaCl}}$	$t, ^\circ\text{C}$	$N = \frac{n^* \text{LaCl}_3}{n^* \text{NaCl}}$	$t, ^\circ\text{C}$	$N = \frac{n^* \text{LaCl}_3}{n^* \text{NaCl}}$
1236	1,506	1109	0,333	1085	0,132
1204	1,615	1134	0,500	1169	0,119
1252	1,80	1212	0,545	1205	0,115
1300	1,957	1307	0,520	1264	0,102
1355	1,946	1352	0,563	1306	0,150
				1357	0,105
				1390	0,117
Среднее 1,765		Среднее 0,533		Среднее 0,120	

* n — число брутто-молей LaCl_3 и NaCl .

При этом давлению LaCl_3 было дано оценочное значение, считая, что степень отклонения общего и парциального давлений от идеальных значений одинакова.

Аналогичным способом были рассчитаны парциальные давления для 25% и 66,7% смесей с некоторыми допущениями. В случае 25% смеси относительно NaCl , его давление принималось равным нулю; а в случае 66,7 мол. % NaCl равным нулю принималось давление LaCl_3 . Примеры таких расчетов приведены в работах [1, 6—9]. Полученные результаты представлены на рис. 2 для трех температур.

Для того чтобы сделать определенные выводы относительно формы сложного соединения на основании рис. 2, необходимо убедиться в неизменности значений констант равновесия процесса диссоциации этого соединения над расплавами различного состава, но при $t, ^\circ\text{C} = \text{const}$. Вычисленные значения констант равновесия представлены в табл. 3, из которой видно, что указанное выше условие выполняется.

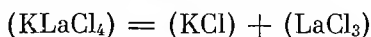
Таблица 3

$t, ^\circ\text{C}$	Значения констант равновесия (NaLaCl_4) = (NaCl) + (LaCl_3)		
	25% NaCl	50% NaCl	67,3% NaCl
1100	$1,91 \cdot 10^{-4}$	$1,14 \cdot 10^{-4}$	$1,16 \cdot 10^{-4}$
1150	$3,28 \cdot 10^{-4}$	$2,69 \cdot 10^{-4}$	$3,95 \cdot 10^{-4}$
1200	$5,64 \cdot 10^{-4}$	$6,18 \cdot 10^{-4}$	$6,10 \cdot 10^{-4}$
1250	$9,15 \cdot 10^{-4}$	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$1,26 \cdot 10^{-3}$
1300	$4,04 \cdot 10^{-3}$	$3,43 \cdot 10^{-3}$	$3,78 \cdot 10^{-3}$
1350	$6,34 \cdot 10^{-3}$	$7,30 \cdot 10^{-3}$	$6,88 \cdot 10^{-3}$

Таким образом, из данных табл. 3 и рис. 2 следует, что в пар переходит двойное соединение $\text{LaCl}_3 \cdot \text{NaCl}$. Значения констант равновесия в виде зависимости $\lg K - 1000/T, ^\circ\text{K}$ приведены на рис. 3. Исходя из значений констант равновесия процесса диссоциации двойного соединения, рассчитаны термодинамические характеристики для температурного интервала 1100—1350° С.

$$\begin{aligned}
 (\text{NaLaCl}_4)_{\text{пар}} &= (\text{NaCl})_{\text{пар}} + (\text{LaCl}_3)_{\text{пар}} \\
 \Delta H^0_{1500^\circ\text{K}} &= 69,8 \pm 2,5 \text{ ккал/моль} \\
 \Delta S^0_{1500^\circ\text{K}} &= 32,8 \pm 1,8 \text{ э. е.}
 \end{aligned}$$

Аналогичные характеристики для равновесия



по данным [10] равны:

$$\Delta H_{1350^\circ \text{K}}^0 = 61,4 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta S_{1350^\circ \text{K}}^0 = 32,6 \text{ э. е.}$$

Сравнение данных для этих двух систем приводит к заключению, что (NaLaCl₄) несколько прочнее, чем (KLaCl₄). Такая последовательность значений ΔH_T^0 , характеризующих прочность парообразных двойных соединений, совпадает с последовательностью в изменении прочности димерных хлоридов щелочных металлов. Этот вывод хорошо иллюстрируется рис. 4,

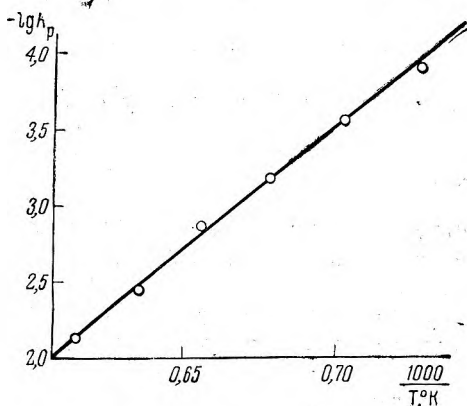


Рис. 3. Изменение $\lg K_p$ с температурой для 50 мол. % смеси

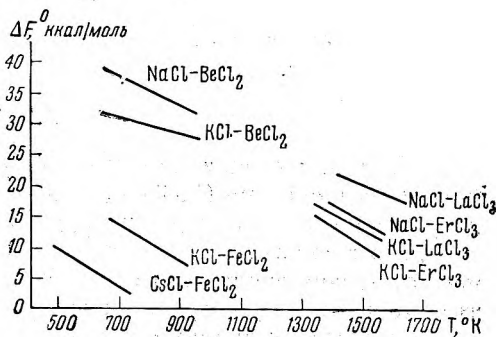


Рис. 4. Зависимость $\Delta F_T^0 = f(T)$ для процессов диссоциации парообразных двойных хлоридов ряда элементов Периодической системы с хлоридами щелочных металлов

на котором приведено температурное изменение ΔF_T^0 процессов диссоциации парообразных двойных хлоридов ряда элементов Периодической системы с хлоридами щелочных металлов, что в свою очередь подтверждает точку зрения на двойные соединения такого типа, как на замещенные димерные хлориды щелочных металлов.

Интересным является вопрос о соотношении между летучестью и термической прочностью двойных соединений, рассмотренный в [1]. Расчет термодинамических характеристик сублимации двойного соединения NaLaCl₄ в гипотетических условиях отсутствия других превращений, кроме сублимации, производился путем составления уравнений

$$\Delta H_{\text{субл}}^0 = \Delta H_2^0 + \Delta H_3^0 + \Delta H_4^0 - \Delta H_1^0$$

$$\Delta S_{\text{субл}}^0 = \Delta S_2^0 + \Delta S_3^0 + \Delta S_4^0 - \Delta S_1^0$$

как это имело место в работах [1, 6, 7].

Таблица 4

Равновесия	ΔH_T^0 , ккал/моль	ΔS_T^0 , (э. е.)
(NaLaCl ₄) = (NaCl) + (LaCl ₃)	69,8	32,8
[NaLaCl ₄] = [NaCl] + [LaCl ₃]	~3	~2
[NaCl] = (NaCl)	51,4	32,2
[LaCl ₃] = (LaCl ₃)	77,0	46
[NaLaCl ₄] = (NaLaCl ₄)	62	47

Эти уравнения выведены из совокупности схем, приведенных в табл. 4. Полученные результаты для NaLaCl₄ и литературные данные для KLaCl₄ [1] приведены в табл. 5.

Численные значения ΔH_T^0 в этой таблице свидетельствуют о том, что в связи с увеличением термической прочности NaLaCl₄ по сравнению

с KLaCl_4 , в той же последовательности растет и летучесть этих соединений. Этот результат находится в полном согласии с выводом в [1] о том, что в общем случае термическая прочность паробразных двойных соединений

Т а б л и ц а 5

Соединение	ΔH , ккал/моль	
	диссоциация	сублимация
NaLaCl_4	69,8	62
KLaCl_4	61,4	69

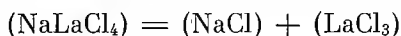
и их летучесть взаимосвязаны: с увеличением первой должна увеличиваться и вторая.

ВЫВОДЫ

1. Методом «точки кипения» получены данные по давлению насыщенного пара в системе $\text{NaCl} - \text{LaCl}_3$ в интервале $1100 - 1350^\circ \text{C}$. Анализ конденсатов позволил определить брутто-состав пара.

2. По экспериментальным данным, а также из проведенного позже масс-спектрометрического определения состава пара, сделан вывод о том, что пар помимо простых форм содержит комплексную NaLaCl_4 .

3. Расчет термодинамических характеристик равновесия



дал следующие результаты:

$$\Delta H^0_{1500^\circ \text{K}} = 69,8 \pm 2,5 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta S^0_{1500^\circ \text{K}} = 32,8 \pm 1,8 \text{ э. е.}$$

Литература

1. А. К. Баев. Термодинамическое исследование двойных соединений в системе хлористый калий — хлориды некоторых р.з.э. Диссертация, ЛГУ, Л., 1962.
2. Г. И. Новиков, В. Д. Толмачева. Ж. прикл. химии, **38**, 1160 (1965).
3. J. Fritz, R. Oliver, D. Pietrzyk. *Analyt. Chem.* **30**, 141 (1958).
4. Г. И. Новиков, О. Г. Поляченко. Ж. неорган. химии, **6**, 1951 (1961).
5. Г. А. Семенов, Ф. Г. Гаврюченков. Ж. неорган. химии, **9**, 224 (1964).
6. Г. И. Новиков, А. Л. Кузьменко. Вестн. ЛГУ, **16**, вып. 3, 143 (1964).
7. Г. И. Новиков, Ф. Г. Гаврюченков. Ж. неорган. химии, **10**, 1668 (1965).
8. Г. И. Новиков, А. Л. Кузьменко. Вестн. ЛГУ, **16**, вып. 3, 165 (1964).
9. Г. И. Новиков, А. Л. Кузьменко. Вестн. ЛГУ, **22**, вып. 4, 102 (1964).
10. Г. И. Новиков, А. К. Баев. Ж. неорган. химии, **9**, 1518 (1964).

Поступила в редакцию
15 июня 1964 г.