

УДК 546.33'131+546.657'131+531.78

Ф. Г. ГАВРЮЧЕНКОВ, Г. И. НОВИКОВ

ДАВЛЕНИЕ И СОСТАВ ПАРА В СИСТЕМЕ NdCl₃ — NaCl

В продолжение выполненных ранее исследований [1—3] по изучению паровой фазы в системах хлорид щелочного металла — хлорид редкоземельного элемента нами изучена система NdCl₃ — NaCl. В упомянутых работах было показано, что в системах, подобных рассматриваемой, пар содержит обычно, кроме простых хлоридов, также двойные соединения состава 1 : 1.

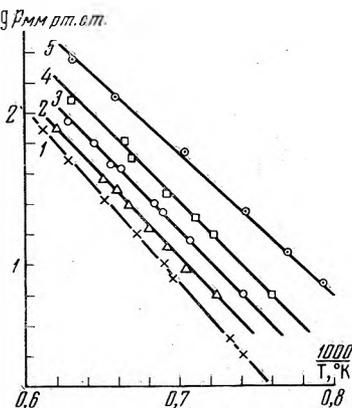
С целью качественного изучения процессов испарения в рассматриваемой системе * нами проводился масс-спектрометрический анализ пара на приборе МИ 13-05 с печным источником ионов. Представленный в табл. 1 состав пара, зарегистрированный масс-спектрометром, а также относительные интенсивности наблюдаемых ионов, позволяют сделать заключение, что в пар переходит значительное количество соединения NaNdCl₄.

Давление насыщенного пара в системе NdCl₃ — NaCl измерялось методом точек кипения [4] в интервале температур 1100—1300° С над расплавами, содержащими 25, 50 и 75 мол. % NaCl. Результаты представлены на графике в виде зависимости $\lg p_{\text{мм. рт. ст.}} = f\left(\frac{1}{T}\right)$. По данным анализа конденсатов для расплавов того же состава рассчитаны

$$N = \frac{n_{\text{NdCl}_3}^*}{n_{\text{NaCl}}^*}, \text{ где } n_i^* \text{ — аналитически}$$

найденное число молей NdCl₃ и NaCl в конденсате.

Как и в предыдущих работах [1, 2], монотонного изменения N с температурой в интервале 1100—1300° С не наблюдается, поэтому мы используем в дальнейшем усредненные для всех температур значения N .



Зависимость давления насыщенного пара от температуры. 1 — NdCl₃; 2, 3, 4 — смеси, содержащие 25, 50, 75 мол. % NaCl, соответственно; 5 — NaCl

Состав расплава NaCl, мол. %	25	50	75
N	$1,7 \pm 0,25$	$0,52 \pm 0,02$	$0,17 \pm 0,04$

Считая, что в паре существуют четыре индивидуальных вещества — NaCl, Na₂Cl₂, NdCl₃ и NaNdCl₄ ** — можно, используя приведенный экспе-

* В подобных системах с хлоридами других элементов с помощью масс-спектрометра нами было обнаружено испарение соединений NaErCl₄, NaYCl₄, LiNdCl₄.

** Пренебрежение тримером Na₃Cl₃ не приведет к большой ошибке в расчетах, ввиду малого его содержания в паре.

Таблица 1

Масс-спектр пара в системе $\text{NdCl}_3\text{--NaCl}$
(температура 700°C , ионизирующее напряжение 40 эв)

Ион	Интенсивность (отн. ед.)	Ион	Интенсивность (отн. ед.)	Ион	Интенсивность (отн. ед.)	Ион	Интенсивность (отн. ед.)
Na^+	100	NaCl^+	5	NdCl^+	3	NdCl_2^+	0,2
NaCl^+	8	Nd^+	1	NdCl_2^+	5	NaNdCl_3^+	11

Таблица 2

$t, ^\circ\text{C}$	Давление, $\text{атм} \cdot 10^2$					$K_p \cdot 10^6$	$-\lg K_p$
	общее	NaCl	Na_2Cl_2	NdCl_3	NaNdCl_4		
Для состава расплава 25 мол. % NaCl							
1100	0,72	0,07	--	0,34	0,31	0,77	3,11
1150	1,35	0,20	--	0,68	0,47	2,90	2,54
1200	2,50	0,45	--	1,30	0,75	7,80	2,11
1250	4,35	0,85	0,01	2,32	1,17	16,89	1,77
1300	7,50	1,67	0,02	4,11	1,70	40,4	1,39
Для состава расплава 50 мол. % NaCl							
1100	1,05	0,51	0,02	0,14	0,38	1,88	2,73
1150	1,97	1,09	0,04	0,35	0,58	6,04	2,22
1200	3,56	1,82	0,08	0,69	0,97	12,94	1,89
1250	6,19	3,11	0,13	1,12	1,83	19,05	1,72
1300	10,2	5,26	0,22	2,02	2,70	39,4	1,40
Для состава расплава 75 мол. % NaCl							
1100	1,71	1,28	0,13	0,07	0,23	0,39	2,41
1150	3,10	2,32	0,23	0,17	0,38	1,04	1,98
1200	5,53	4,18	0,41	0,34	0,61	2,33	1,63
1250	9,35	7,05	0,67	0,56	1,06	3,74	1,43
1300	15,41	11,90	1,12	1,01	1,47	8,16	1,09

риментальный материал, рассчитать их парциальные давления для состава расплава 50 мол. % NaCl по способу, предложенному авторами в работе [2].

Для составов расплава 25 и 75 мол. % NaCl точный расчет, аналогичный приведенному для 50%-ного состава, невозможен [2], поэтому для этих составов принято приближение:

$$p_{\text{NaCl}_3}^{25} = 0,5(p_{\text{NaCl}_3}^0 + p_{\text{NaCl}_3}^{50}); \quad p_{\text{NaCl}_3}^{75} = 0,5 p_{\text{NdCl}_3}^{50}$$

(верхний индекс соответствует составу расплава в мол. % NaCl). Рассчитанные таким способом парциальные давления приведены в табл. 2. В этой же таблице даны значения константы равновесия:



Значения константы равновесия (1), найденные для состава 50 мол. %, следует считать наиболее достоверными, поскольку расчет парциальных давлений для этого состава не имел каких-либо допущений и предположений. Поэтому приведенные в табл. 3 термодинамические характеристики прочности соединения NaNdCl_4 рассчитывались, исходя из значений константы равновесия (1) для состава 50 мол. %.

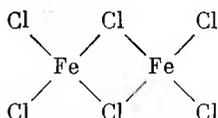
Таблица 3

Процесс	Диссоциация по схеме: (MLnCl ₄) ⇌ (MCl) + (LnCl ₃)			
	KNdCl ₄	NaNdCl ₄	KErCl ₄	NaErCl ₄
соединение				
ΔH_T^0 , ккал/моль	59,3±4	61,3±3	59,5±3	63,0±8
ΔS_T^0 , эн. ед.	32,6±2	32,6±2	32,6±2	34,0±5
Литература	[1]	данная работа	[2]	[2]

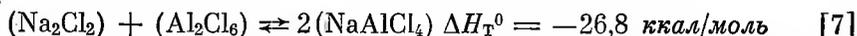
Сравнивая данные табл. 3 по устойчивости двойных соединений в паре, можно заметить, что натриевые соединения прочнее калиевых, причем примерно в такой же мере, насколько димер NaCl прочнее димера хлористого калия.

Указанная особенность замечена не только для соединений типа MLnCl₄ (M — щелочной металл, Ln — лантаноид), но также и для многих других двойных хлоридов [4]. Эта особенность становится понятной, если принять, что атом щелочного металла в двойных соединениях, как и в димерах хлоридов, связан с двумя атомами хлора. Согласно электронографическим исследованиям [5], димеры хлоридов щелочных металлов имеют

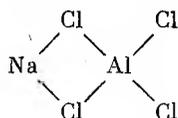
структуру: $M \begin{array}{c} \diagup \text{Cl} \diagdown \\ \diagdown \text{Cl} \diagup \end{array} M$, а димеры трихлоридов металлов, например, железа [6], структуру:



Такую же структуру имеет Al₂Cl₆. Если считать, что образование паробразных двойных соединений генетически связано с реакцией обмена, например:



то предполагаемую структуру двойного соединения можно представить следующим образом:



Для соединений MLnCl₄ можно предполагать аналогичное строение. Для одного и того же лантаноида устойчивость соединений с хлоридами различных щелочных металлов будет зависеть только от связи M—Cl и, следовательно, будет подчиняться тем же закономерностям, какие определяют устойчивость димеров хлоридов щелочных металлов, т. е. будет убывать от Li к Cs.

Литература

1. Г. И. Новиков, А. К. Баев. Ж. неорган. химии, 9, 1672 (1964).
2. Г. И. Новиков, Ф. Г. Гаврюченков. Ж. неорган. химии, 10, 2706 (1965).
3. Г. А. Семенов, Ф. Г. Гаврюченков. Ж. неорган. химии, 9, 224 (1964).
4. Г. И. Новиков, А. Л. Кузьменко. Вестн. Ленинградск. ун-та, № 16, 115 (1964).
5. П. А. Акишин. Ж. неорган. химии, 5, 23 (1960).
6. Е. З. Засорин, Н. Г. Рамбиди, П. А. Акишин. Ж. структурн. химии, 4, 910 (1963).
7. Н. В. Галицкий. Автореферат диссертации. Л., Лесотехнич. акад., 1964.

Поступила в редакцию
23 декабря 1964 г.