

Г. И. Новиков, А. К. Баев

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДВОЙНЫХ ХЛОРИДОВ ЛАНТАНА, ЦЕРИЯ, ПРАЗЕОДИМА И НЕОДИМА С ХЛОРИСТЫМ КАЛИЕМ

В результате проведенного термографического изучения систем  $KCl$  с  $LaCl_3$ ,  $CeCl_3$ ,  $PrCl_3$  и  $NdCl_3$  было установлено образование ряда двойных солей определенного состава [1]. С целью дать термодинамическую характеристику установленным двойным хлоридам нами было проведено определение энтальпий [1] и энтропий [2] образования их из простых солей (табл. 1).

Таблица 1

Энтальпии и энтропии образования из простых солей

Соединения	$-\Delta H_{298}^0$ , ккал/моль	$-\Delta S_{298}^0$ , эн. ед.
$KCl \cdot 3LaCl_3$ . . . . .	6,7	—
$2KCl \cdot LaCl_3$ . . . . .	5,8	4,2
$KCl \cdot 3CeCl_3$ . . . . .	8,1	—
$3KCl \cdot 2CeCl_3$ . . . . .	12,6	16,4
$3KCl \cdot CeCl_3$ . . . . .	6,3	1,0
$3KCl \cdot 2PrCl_3$ . . . . .	14,1	17,5
$3KCl \cdot PrCl_3$ . . . . .	7,4	1,6
$3KCl \cdot 2NdCl_3$ . . . . .	15,4	20,2
$3KCl \cdot NdCl_3$ . . . . .	7,7	-1,2

Энтальпии образования были получены калориметрическим методом по разности теплот растворения химических соединений  $KCl$  с  $LnCl_3$  и механических смесей того же состава. Энтропии образования вычислены по данным проведенного нами изучения равновесий парового гидролиза как химических соединений  $KCl$  с  $LnCl_3$ , так и простых солей  $LnCl_3$ . При сопоставлении  $\Delta H$  образования указанных соединений с соответствующими величинами для двойных хлоридов  $AlCl_3$  с  $NaCl$  [3, 4] было замечено, что разница между ними незначительна.

Известно, что некоторые двойные хлориды натрия и алюминия могут переходить в пар [5]. По аналогии мы предположили, что некоторые двойные хлориды редкоземельных элементов также могут испаряться, хотя, по-видимому, с большим разложением, так как летучесть их должна быть меньше, чем у двойных хлоридов алюминия. Проверке этого предположения и посвящена наша работа.

Для этой цели мы воспользовались эффузионным методом с непрерывным определением веса вещества в эффузионной камере. В результате было замечено, что наблюдаемая убыль веса значительно больше [6], чем это могло бы быть при испарении только KCl, учитывая, что давление пара LnCl<sub>3</sub> в условиях опыта (600—625°) ничтожно мало, по сравнению с KCl (разница на 4—5 порядков). Это явление было установлено нами при изучении особенностей испарения сплавов KCl—LaCl<sub>3</sub> и KCl—CeCl<sub>3</sub>.

На основании проделанных опытов был сделан вывод о том, что в присутствии KCl хлориды редкоземельных элементов обладают повышенной летучестью, а это можно объяснить только переходом в пар двойных хлоридов.

Прямым доказательством такого явления явились результаты масс-спектрометрического определения состава пара над соединением 3KCl·PrCl<sub>3</sub>, полученные в лаборатории Г. А. Семенова (кафедра неорганической химии ЛГУ) на масс-спектрометре МС-1 при температуре ~500° с открытой танталовой ленты. Было установлено, что в парах присутствуют ионы KPrCl<sub>3</sub><sup>+</sup> с относительной интенсивностью

$$\frac{KPrCl_3^+}{PrCl_2^+} \approx 0,83.$$

На основании сказанного, а также с учетом данных исследования других авторов [7] мы пришли к заключению, что в парах над сплавами KCl+LnCl<sub>3</sub> наряду с продуктами диссоциации присутствуют молекулы двойных хлоридов, наиболее вероятный состав которых отвечает соединению KCl·LnCl<sub>3</sub>.

Таблица 2

Давление пара над расплавленными соединениями (в мм рт. ст.) при разных температурах (в °С)

Соединения	1000	1025	1050	1075	1100	1125	1500
KCl . . . . .	15,0	21,1	28,2	37,2	50,7	66,1	87,1
LaCl <sub>3</sub> . . . . .	0,1	0,2	0,3	0,5	0,9	1,4	2,2
2KCl·LaCl <sub>3</sub> . . . . .	2,4	3,9	5,8	8,5	13,3	18,8	27,7
CeCl <sub>3</sub> . . . . .	0,2	0,4	0,6	0,9	1,5	2,3	3,6
3KCl·CeCl <sub>3</sub> . . . . .	3,7	4,9	6,3	7,9	10,2	12,8	16,0
PrCl <sub>3</sub> . . . . .	0,4	0,6	1,0	1,5	2,4	3,6	5,6
3KCl·PrCl <sub>3</sub> . . . . .	5,5	7,4	9,8	12,5	16,6	20,9	26,6
NdCl <sub>3</sub> . . . . .	0,6	1,0	1,6	2,3	3,6	5,4	7,7
3KCl·NdCl <sub>3</sub> . . . . .	8,3	11,5	15,1	19,3	26,0	32,7	42,2

Для определения парциального давления двойной соли нами было проведено определение общего давления в системах KCl—LnCl<sub>3</sub> (табл. 2), а также установлен брутто-состав пара (табл. 3).

Таблица 3

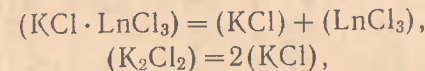
Брутто-состав пара (N)

Состав расплава	Интервал температур °С	Число опытов	$N = \frac{m_{LnCl_3}}{m_{KCl}}$
KCl·LaCl <sub>3</sub> . . . . .	1052—1186	11	0,08 ± 0,02
KCl·CeCl <sub>3</sub> . . . . .	967—1197	9	0,07 ± 0,02
KCl·PrCl <sub>3</sub> . . . . .	1033—1172	12	0,07 ± 0,02
KCl·NdCl <sub>3</sub> . . . . .	965—1174	9	0,08 ± 0,02

Общее давление над расплавами различных составов определялось с помощью видоизмененного метода «точки кипения» [8]. Определение брутто-состава пара проводилось путем анализа возгонов, полученных методом газового насыщения из расплавов 2KCl·LaCl<sub>3</sub> и 3KCl·LnCl<sub>3</sub> (Ln=Ce, Pr, Nd).

Опыты показали, что в температурных интервалах наших опытов для каждого из указанных расплавов брутто-состав возгонов заметно не изменяется с температурой. Учитывая это (а также значительный разброс отдельных экспериментальных данных), в качестве количественной характеристики мы использовали средние значения отношений  $N = \frac{m_{LnCl_3}}{m_{KCl}}$  (табл. 3), где *m* — весовое содержание соли в возгоне.

Таким образом, считая, что равновесие в системах достаточно полно может быть описано схемами



и используя наши данные по общему давлению пара над расплавами и брутто-составу возгонов с учетом равновесия димеризации KCl [9], можно составить следующую систему уравнений (дв. с — двойная соль):

$$P_{общ} = p_{LnCl_3} + p_{KCl} + p_{K_2Cl_2} + p_{дв.с}$$

$$N = \frac{p_{LnCl_3} + p_{дв.с}}{p_{KCl} + 2p_{K_2Cl_2} + p_{дв.с}},$$

$$\frac{p_{K_2Cl_2}}{p_{KCl}} = A^*$$

\* Этим выражением удобнее пользоваться, чем  $K = \frac{p_{KCl}^2}{p_{K_2Cl_2}}$ .

Решая совместно эти уравнения относительно  $P_{\text{дв.с}}$  и  $P_{\text{KCl}}$ , находим:

$$P_{\text{дв.с}} = \frac{(P_{\text{общ}} - p_{\text{LnCl}_3})(N + 2NA) - p_{\text{LnCl}_3}(1 + A)}{1 + A(1 + N)}$$

$$P_{\text{KCl}} = \frac{P_{\text{общ}} - p_{\text{дв.с}} - p_{\text{LnCl}_3}}{1 + A}$$

Учитывая, что для интересующих нас составов расплава  $P_{\text{общ}} \gg p_{\text{LnCl}_3}$ , значения  $P_{\text{дв.с}}$  и  $P_{\text{KCl}}$  могут быть вычислены достаточно точно даже при весьма приближенных значениях  $p_{\text{LnCl}_3}$ . Следует отметить, что оценочные значения  $p_{\text{LnCl}_3}$  можно вычислить, считая, что степень отклонения общего и парциального давлений от идеальных значений одинакова:

$$p_{\text{LnCl}_3} = P_{\text{общ}} \left( \frac{p_{\text{LnCl}_3} \cdot n_{\text{LnCl}_3}}{p_{\text{KCl}} \cdot n_{\text{KCl}} + p_{\text{LnCl}_3} \cdot n_{\text{LnCl}_3}} \right),$$

где  $n$  — мольная доля простого хлорида в расплаве.

Вычисленные с учетом сказанного значения  $P_{\text{дв.с}}$  в виде процентного отношения  $P_{\text{дв.с}}/P_{\text{общ}}$  приведены в табл. 4.

Таблица 4

Отношение парциального давления двойной соли к общему давлению над расплавом (в %) при разных температурах (в °С)

Состав расплава	1000	1025	1050	1075	1100	1125	1500
2KCl·LaCl <sub>3</sub> . . .	8,3	8,3	8,8	9,3	8,1	8,2	7,6
3KCl·CeCl <sub>3</sub> . . .	7,0	8,0	6,7	6,4	6,2	5,9	5,6
3KCl·PrCl <sub>3</sub> . . .	6,9	6,7	6,3	6,3	6,0	5,7	5,0
3KCl·NdCl <sub>3</sub> . . .	8,3	8,6	7,8	7,4	6,8	6,8	6,4

Из табл. 4 видно, что, несмотря на большое разбавление хлоридов редкоземельных элементов хлористым калием, относительная доля двойной соли в парах велика и составляет величину 5—9%. Уменьшение этой доли при возрастании температуры связано с диссоциацией двойной соли в парах.

Вычисленные указанным способом значения парциальных давлений позволили рассчитать значения констант равновесия процессов диссоциации двойных солей в парах, а также основные термодинамические характеристики  $\Delta H_T$  и  $\Delta S_T$  (табл. 5).

Обращает на себя внимание тот факт, что  $\Delta H$  процессов диссоциации велика (70—80 ккал/моль), а это указывает на большую прочность этих молекул в парах. Однако при сопоставле-

нии этих величин с литературными данными для аналогичных соединений (табл. 5) видим, что вычисленные нами значения близки к литературным.

Таблица 5

Энтальпии и энтропии процессов сублимации и диссоциации двойных соединений

Процессы	$\Delta H_T$ ккал/моль	$\Delta S_T^\circ$ эн. ед.
$\{KLaCl_4\} = (KLaCl_4)$ . . . . .	52	35
$\{KLaCl_4\} = (KCl) + (LaCl_3)$ . . . . .	83	47
$\{KCeCl_4\} = (KCeCl_4)$ . . . . .	54	40
$\{KCeCl_4\} = (KCl) + (CeCl_3)$ . . . . .	76	43
$\{KPrCl_4\} = (KPrCl_4)$ . . . . .	56	40
$\{KPrCl_4\} = (KCl) + (PrCl_3)$ . . . . .	71	41
$\{KNdCl_4\} = (KNdCl_4)$ . . . . .	55	40
$\{KNdCl_4\} = (KCl) + (NdCl_3)$ . . . . .	66	38
$\{NaZrF_6\} = (NaZrF_6)$ . . . . .	58	58
$\{NaZrF_6\} = (NaF) + (ZrF_4)$ [10] . . . . .	67	29
$\{NH_4AlCl_4\} = (NH_4AlCl_4)$ [11] . . . . .	37	55
$\{NH_4AlCl_4\} = (NH_4Cl) + (AlCl_3)$ . . . . .	61	47

К сожалению, работы по изучению равновесий двойных соединений в парах не получили еще достаточного развития, что резко ограничивает число возможных примеров для сравнения. Имеющиеся в нашем распоряжении данные позволили вычислить также термодинамические характеристики процессов сублимации двойных хлоридов редкоземельных элементов в гипотетических условиях отсутствия диссоциации и образования фаз переменного состава (см. табл. 5).

Приведенные в этой таблице характеристики по своим величинам занимают промежуточное положение между соответствующими характеристиками простых солей  $KCl$  и  $LnCl_3$ .

Вычисленные значения температуры сублимации (при  $P = 1$  атм) как для простых солей, так и для двойных приведены в табл. 6.

Таблица 6

Температура сублимации ( $^\circ C$ ) при  $P = 1$  атм

$Ln$	Простые хлориды редкоземельных элементов и $KCl$	Двойные хлориды $KCl \cdot LnCl_3$ в гипотетических условиях
$KCl$ . . . . .	1280	—
$La$ . . . . .	1450	1200
$Ce$ . . . . .	1430	1080
$Pr$ . . . . .	1410	1120
$Nd$ . . . . .	1380	1130

Из таблицы видно, что летучесть двойных солей в отсутствие продуктов своего разложения должна быть большой и близкой к летучести  $KCl$ .

Таким образом, проведенная работа показала, что двойные хлориды калия и редкоземельных элементов обладают достаточной термической прочностью и повышенной летучестью, что в свою очередь указывает на целесообразность продолжения поисков еще более летучих соединений редкоземельных элементов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. И. Новиков, А. К. Баев. Вестник ЛГУ, № 22, 1961.
2. Г. И. Новиков, А. К. Баев. Вестник ЛГУ, вып. 1, № 4, 154—160, 1962.
3. E. Vand. *Ann. chim. phys.*, 8, 1, 45, 1904.
4. В. А. Плотников, С. И. Якубсон. Зап. Ин-та химии АН УССР, 4, 3, 115, 1937.
5. E. Howard. *J. Amer. chem. soc.*, 76, 2041, 1954.
6. Г. И. Новиков, А. К. Баев. Вестник ЛГУ, вып. 3, № 16, 89—97, 1962.
7. R. Poley, E. Zell. *J. chem. phys.*, 33, 3, 858, 1960.
8. Г. И. Новиков, О. Г. Поляченко. ЖНХ, 6, вып. 9, 1961.
9. L. Brewer. *Chem. rev.*, 61, 4, 425, 1961.
10. K. Sense, C. Alexander, R. Bowman, R. Filbert. *J. phys. chem.*, 61, 3, 341, 1957.
11. Ли Ю-соб. ЖНХ, 5, 12, 2804, 1960.