

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 ΔH 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 LnCl₃ 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—LaCl₃ и KCl—CeCl₃.

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·PrCl₃, 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 KPrCl₃⁺ 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+LnCl₃ наряду с продуктами диссоциации присутствуют молекулы двойных хлоридов, наиболее вероятный состав которых отвечает соединению KCl·LnCl₃.

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 ₃	0,1	0,2	0,3	0,5	0,9	1,4	2,2
2KCl·LaCl ₃	2,4	3,9	5,8	8,5	13,3	18,8	27,7
CeCl ₃	0,2	0,4	0,6	0,9	1,5	2,3	3,6
3KCl·CeCl ₃	3,7	4,9	6,3	7,9	10,2	12,8	16,0
PrCl ₃	0,4	0,6	1,0	1,5	2,4	3,6	5,6
3KCl·PrCl ₃	5,5	7,4	9,8	12,5	16,6	20,9	26,6
NdCl ₃	0,6	1,0	1,6	2,3	3,6	5,4	7,7
3KCl·NdCl ₃	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—LnCl₃ (табл. 2), а также установлен брутто-состав пара (табл. 3).

Таблица 3

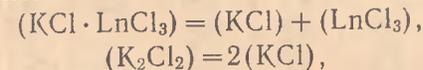
Брутто-состав пара (N)

Состав расплава	Интервал температур °С	Число опытов	$N = \frac{m_{LnCl_3}}{m_{KCl}}$
KCl·LaCl ₃	1052—1186	11	0,08 ± 0,02
KCl·CeCl ₃	967—1197	9	0,07 ± 0,02
KCl·PrCl ₃	1033—1172	12	0,07 ± 0,02
KCl·NdCl ₃	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·LaCl₃ и 3KCl·LnCl₃ (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 $K = \frac{P^2_{KCl}}{P_{K_2Cl_2}}$.

Решая совместно эти уравнения относительно $P_{\text{дв.с}}$ и P_{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_{KCl} могут быть вычислены достаточно точно даже при весьма приближенных значениях P_{LnCl_3} . Следует отметить, что оценочные значения P_{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 ₃ . . .	8,3	8,3	8,8	9,3	8,1	8,2	7,6
3KCl·CeCl ₃ . . .	7,0	8,0	6,7	6,4	6,2	5,9	5,6
3KCl·PrCl ₃ . . .	6,9	6,7	6,3	6,3	6,0	5,7	5,0
3KCl·NdCl ₃ . . .	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 ΔH_T и ΔS_T (табл. 5).

Обращает на себя внимание тот факт, что ΔH 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	ΔH_T ккал/моль	ΔS_T° 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.