

УДК 541.123.2+531.78+546.33'131+546.666'131

Г. И. НОВИКОВ, Ф. Г. ГАВРЮЧЕНКОВ

ДАВЛЕНИЕ И СОСТАВ НАСЫЩЕННОГО ПАРА В СИСТЕМЕ NaCl — ErCl₃

Настоящая работа является продолжением ранее проводившихся нами исследований летучести и термической прочности двойных соединений в системах хлорид щелочного металла — хлорид редкоземельного элемента [1, 2].

Система NaCl — ErCl₃ была исследована методами тензиметрии в температурном интервале 800—1200° С. В работе использовались химически чистый NaCl и ErCl₃, полученный хлорированием окисла марки «чистый-1».

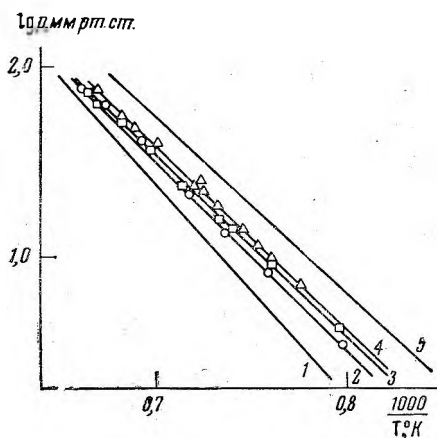


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость $\lg p \text{ мм рт. ст.} = f(1/T, \text{ }^\circ\text{K})$ в системе NaCl — ErCl₃.

1 — ErCl₃; 2, 3, 4 — смеси 25, 75 и 50 мол.% NaCl, соответственно; 5 — NaCl

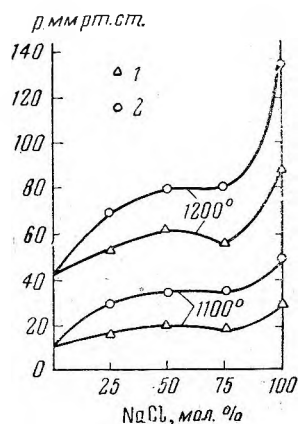


Рис. 2

Рис. 2. Изотермы давления насыщенного пара в системе NaCl — ErCl₃.

1 — система NaCl — ErCl₃; 2 — система KCl — ErCl₃

Данные по давлению насыщенного пара, полученные методом точек кипения [3], приведены в табл. 1 и графически — на рис. 1 в виде зависимости $\lg p \text{ мм рт. ст.} = f(1/T)$. Рисунок интересен необычным расположением линий, отвечающих различным составам расплава, а именно: линия, отвечающая составу 75 мол.% NaCl, лежит ниже линии, соответствующей составу 50 мол.%. В ранее изученных нами системах KCl — LnCl₃ (Ln — La, Ce, Pr, Nd, Er) [1, 2] по мере увеличения содержания более легколетучего компонента (KCl) в расплаве давление пара последовательно росло и, следовательно, прямые $\lg p = f(1/T)$ располагались последовательно одна под другой между линиями, соответствующими давлению пара чистых компонентов.

Вышеописанная особенность системы NaCl — ErCl₃ проявляется еще

отчетливее, если сравнить изотермы, построенные по данным для этой системы, с изотермами общего давления насыщенного пара в системе KCl — ErCl₃. Как видно из рис. 2, изотермы в системе NaCl — ErCl₃ имеют максимум на составе 50 мол. %. Максимум на кривой общего давления указывает на существование в расплаве соединения состава NaErCl₄, достаточно прочного и летучего.

В системе KCl — ErCl₃ [2] соединение KErCl₄ в расплаве, по-видимому, менее устойчиво, чем NaErCl₄, поскольку вместо максимума на изотерме давления пара (рис. 2) в системе KCl — ErCl₃ наблюдается перегиб.

Наличие максимума на изотермах давление пара в системе NaCl — ErCl₃ интересно также и потому, что в твердой фазе в системах KCl — LnCl₃ (Ln — лантаноид) всегда образуются прочные соединения, тогда как в системах NaCl — LnCl₃ имеет место простая эвтектика [4—12]. Однако из сопоставления линий ликвидуса в системе NaCl — ErCl₃, экспериментальной и вычисленной по уравнению Шредера, следует, что в расплаве образуется соединение, наиболее вероятная форма которого — NaErCl₄.

Исследование брутто-состава пара (состав пара, рассчитанный на формы NaCl и ErCl₃) проводилось тем же способом, что и в системе KCl — ErCl₃ [2]. Результаты представлены в табл. 2 в виде отношения

$$N = n_{\text{ErCl}_3} / n_{\text{NaCl}} \quad (1)$$

где n_i^* — число молей вещества i в конденсате.

Как и в системе KCl — ErCl₃, изменение величины N с температурой мало и маскируется ошибкой определения N . Поэтому в табл. 2 для каждого состава расплава приведены также усредненные (средние арифметические) по температуре значения величины N . По данным табл. 2 построен график (рис. 3), показывающий, как меняется мольная доля ErCl₃ в паре (ордината) в зависимости от мольной доли этого же компонента в расплаве.

Если считать, что состав пара и расплава не осложняется образованием двойных соединений, то можно ожидать монотонного изменения брутто-состава пара от брутто-состава расплава. Однако кривая на рис. 3 имеет отчетливый перегиб на составе расплава 50 мол. %. Такой перегиб можно объяснить, предполагая, что в пар, кроме простых форм, переходит двойное соединение и, по-видимому, в заметном количестве, судя по характеру диаграммы (рис. 3).

Имея данные по общему давлению и брутто-составу пара, можно рассчитывать парциальные давления, принимая, что в паре находятся три инди-

Таблица 1
Общее давление насыщенного пара над составами

25 мол. % NaCl		50 мол. % NaCl		75 мол. % NaCl	
p , мм рт. ст.	t , °C	p , мм рт. ст.	t , °C	p , мм рт. ст.	t , °C
3,4	982	7,6	1019	4,5	987
7,0	1042	10,0	1044	9,0	1040
8,5	1044	11,2	1054	14,0	1078
13,5	1084	13,4	1066	16,0	1094
21,0	1128	18,7	1092	33,0	1166
41,0	1173	21,8	1107	53,0	1191
61,4	1212	24,0	1111	62,5	1217
71,5	1230	23,0	1115	74,0	1233
		39,0	1156		
75,0	1239	49,0	1177		
		55,0	1194		
		78,0	1220		

Таблица 2

Значения величины N

25 мол. % NaCl		50 мол. % NaCl		75 мол. % NaCl	
t , °C	N	t , °C	N	t , °C	N
980	2,12	976	1,00	972	0,11
1025	2,05	1022	0,77	1030	0,14
1050	1,97	1055	1,35	1074	0,15
1100	2,28	1105	0,91	1133	0,12
1145	2,32	1147	0,95	1185	0,17
1170	2,12	1163	1,15	1211	0,14
1198	1,74	1197	0,82		
1244	1,97	1267	0,66		

$$N_{cp} = 2,07 \pm 0,17 \quad N_{cp} = 0,95 \pm 0,16 \quad N_{cp} = 0,14 \pm 0,02$$

видуальные вещества — NaCl, Na₂Cl₂, ErCl₃ — и используя в качестве необходимых трех уравнений следующие:

$$p_{\text{общ}} = p_{\text{NaCl}} + p_{\text{Na}_2\text{Cl}_2} + p_{\text{ErCl}_3} \quad (2)$$

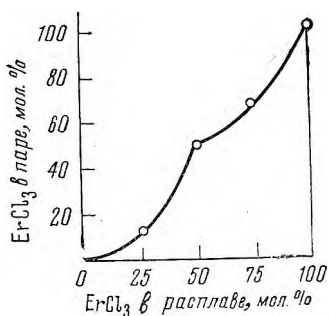


Рис. 3. Зависимость мольной доли ErCl₃ в паре от мольной доли этого же компонента в расплаве

даже прохождении через максимум. Такой ход кривых трудно объяснить, не предполагая существования в паре двойного соединения, состав которого, вероятно, отвечает составу расплава в точках экстремумов и перегибов на изотерме давления пара, в чем можно убедиться, рассуждая следующим образом.

Согласно условию

$$p_{\text{ErCl}_3} = p_{\text{ErCl}_3} + p_{\text{NaErCl}_4} \quad (5)$$

Беря производную (5) по составу расплава, получаем

$$\left(\frac{\partial p_{\text{ErCl}_3}}{\partial x} \right)_T = \left(\frac{\partial p_{\text{ErCl}_3}}{\partial x} \right)_T + \left(\frac{\partial p_{\text{NaErCl}_4}}{\partial x} \right)_T \quad (6)$$

Производная $(\partial p_{\text{ErCl}_3} / \partial x)_T$ всегда одного знака, так как парциальное давление ErCl₃ монотонно убывает или возрастает с изменением его содержания в расплаве.

Парциальное давление двойного соединения максимально для состава расплава, отвечающего составу соединения, следовательно, в этой точке $(\partial p_{\text{NaErCl}_4} / \partial x)_T = 0$. Поскольку эта величина знакопеременная, то в одну сторону от максимума оба члена правой части уравнения (6) будут складываться, по другую — вычитаться, а это должно дать перегиб на линии общего давления пара. Правильность сделанных выше выводов подтверждает также масс-спектрометрическое исследование близкой по характеру взаимодействия компонентов системы KCl — ErCl₃ [14], в результате которого установлено, что кроме исходных компонентов, пар содержит значительное количество соединения KErCl₄.

Итак, в газовой фазе нашей системы имеем четыре индивидуальных вещества: NaCl, Na₂Cl₂, ErCl₃, NaErCl₄.

Для расчета парциальных давлений нужно иметь четыре независимых уравнения. Первые три уравнения получаются, если выразить через пар-

$$N = \frac{p_{\text{ErCl}_3}}{p_{\text{NaCl}} + 2p_{\text{Na}_2\text{Cl}_2}} \quad (3)$$

$$K_{\text{дмм}} = \frac{p_{\text{NaCl}}^2}{p_{\text{Na}_2\text{Cl}_2}} \quad (4)$$

Значения константы димеризации рассчитаны по данным [13]. Рассчитанные таким образом парциальные давления представлены на рис. 4 в виде изотерм.

Можно заметить, что кривая парциального давления ErCl₃ для 1200° С имеет резкий перегиб в точке, отвечающей составу расплава 50 мол.%, и является знакопеременной по отношению к прямой, проведенной согласно закону Рауля, а при 1000° С наблюдается

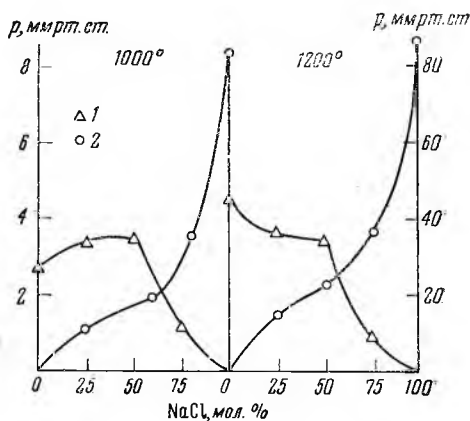


Рис. 4. Зависимость парциальных давлений ErCl₃ и NaCl от состава расплава.

1 — p_{ErCl₃}; 2 — p_{NaCl}

циальные давления $p_{\text{общ}}$, N и константу димеризации NaCl (более подробное описание см. в [2]):

$$p_{\text{общ}} = p_{\text{NaCl}} + p_{\text{Na}_2\text{Cl}_2} + p_{\text{ErCl}_3} + p_{\text{NaErCl}_4} \quad (7)$$

$$N = (p_{\text{ErCl}_3} + p_{\text{NaErCl}_4}) / (p_{\text{NaCl}} + 2p_{\text{Na}_2\text{Cl}_2} + p_{\text{NaErCl}_4}) \quad (8)$$

$$K_{\text{дим}} = p_{\text{NaCl}}^2 / p_{\text{Na}_2\text{Cl}_2} \quad (9)$$

К сожалению, для нахождения необходимого четвертого уравнения нельзя использовать зависимость от состава расплава величин $p_{\text{общ}}$, $K_{\text{дим}}$ и константы равновесия



как это было сделано для системы $\text{KCl} - \text{ErCl}_3$ (2), так как в данном случае $(\partial p_{\text{общ}} / \partial x)_T = 0$ для состава 50 мол. % (см. рис. 2), в результате чего получается система однородных уравнений.

В связи с этим мы использовали для расчета приближенный метод. В первом приближении предполагалось, что

$$p_{\text{ErCl}_3} = x \cdot p_{\text{ErCl}_3}^0 \quad (11)$$

$p_{\text{ErCl}_3}^0$ — давление насыщенного пара чистого ErCl_3 ; x — брутто-мольная доля ErCl_3 в расплаве.

Найденное в результате решения уравнений (7, 8, 9) и (11) значение p_{NaErCl_4} используется для расчета по второму приближению:

$$p_{\text{ErCl}_3} = \frac{p_{\text{ErCl}_3}^0 \cdot (p_{\text{общ}} - p_{\text{NaErCl}_4})}{p_{\text{NaCl}}^0 (1 - x) + p_{\text{ErCl}_3}^0 \cdot x} \quad (12)$$

$p_{\text{ErCl}_3}^0$ и p_{NaCl}^0 — давление насыщенного пара над индивидуальными ErCl_3 и NaCl .

Таблица 3

Парциальные давления, атм

Температура, °C	1000	1050	1100	1150	1200
Состав расплава 25 мол. % NaCl					
p_{NaCl}	0,05	0,11	0,23	0,48	0,90
$p_{\text{Na}_2\text{Cl}_2}$	--	--	0,01	0,03	0,05
p_{ErCl_3}	0,33	0,63	1,16	2,11	3,58
p_{NaErCl_4}	0,30	0,60	1,06	1,96	3,34
$K \cdot 10^3$	0,55	1,15	2,47	5,17	9,64
50 мол. % NaCl					
p_{NaCl}	0,09	0,22	0,47	0,95	1,80
$p_{\text{Na}_2\text{Cl}_2}$	0,01	0,02	0,05	0,10	0,22
p_{ErCl_3}	0,08	0,20	0,45	0,97	1,91
p_{NaErCl_4}	0,58	1,05	1,72	2,85	4,39
$K \cdot 10^3$	0,13	0,41	1,24	3,28	7,83
75 мол. % NaCl					
p_{NaCl}	0,43	0,81	1,55	2,39	4,67
$p_{\text{Na}_2\text{Cl}_2}$	0,17	0,29	0,56	0,87	1,47
p_{ErCl_3}	0,05	0,11	0,24	0,47	0,89
p_{NaErCl_4}	0,11	0,22	0,40	0,70	1,11
$K \cdot 10^3$	1,96	4,05	9,30	18,05	37,50
$K_{\text{ср. геом.}} \cdot 10^3$	0,52	1,24	3,06	6,76	14,20

Парциальные давления, рассчитанные в результате решения системы уравнений (7, 8, 9, 12), приведены в табл. 3.

В табл. 4 дано относительное содержание в паре двойного соединения ($p_{\text{NaErCl}_4} / p_{\text{общ}}$) в системах NaCl — ErCl₃ и KCl — ErCl₃ [2].

Интересно, что относительная величина давления пара двойного соединения в системе NaCl — ErCl₃ выше, чем в системе KCl — ErCl₃. Это позволяет предположить, что паробразное соединение NaErCl₄ не менее устойчиво, чем KErCl₄.

В табл. 3 приведены рассчитанные по парциальным давлениям значения константы равновесия (8) для различных температур и трех составов расплава — 25, 50 и 75 мол. % NaCl, а также усредненное (среднее геометрическое) значение константы.

Из зависимости $\lg K = f(1/T)$ (рис. 5) найдены термодинамические характеристики диссоциации соединения NaErCl₄.

$$\Delta H_T^0 = 63 \pm 8 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta S_T^0 = 34 \pm 5 \text{ э. е.}$$

Решая систему уравнений

Рис. 5. Зависимость $\lg K = f(1/T, ^\circ\text{K})$ для процесса $(\text{NaErCl}_4) = (\text{NaCl}) + (\text{ErCl}_3)$

$$\left. \begin{aligned} (\text{NaErCl}_4) &= (\text{NaCl}) + (\text{ErCl}_3) \Delta F_1^0 = 63000 - T \cdot 34 \\ [\text{NaCl}] &= (\text{NaCl}) \Delta F_2^0 = 50800 - T \cdot 31,4 \\ [\text{ErCl}_3] &= (\text{ErCl}_3) \Delta F_3^0 = 64900 - T \cdot 42,5 \\ [\text{NaErCl}_4] &= [\text{NaCl}] + [\text{ErCl}_3] \Delta F_4^0 \approx 0 \end{aligned} \right\} \text{ккал/моль}$$

находим значения свободной энергии процесса сублимации двойного соединения в гипотетических условиях отсутствия других форм как в паровой, так и в конденсированной фазах:

$$[\text{NaErCl}_4] = (\text{NaErCl}_4) \Delta F_{\text{субл}}^0 = 53000 - T \cdot 40 \text{ (ккал/моль)}.$$

По данным [2], для процесса диссоциации соединения KErCl₄

$$\Delta H_T^0 = 60 \pm 3 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta S_T^0 = 33 \pm 2 \text{ э. е.}$$

Таблица 4

Содержание в паре двойного соединения в % от общего давления

Температура, °C	NaErCl ₄	KErCl ₄
1010	76	65
1050	71	61
1100	54	57
1150	58	50
1200	53	42

откуда для сублимации этого соединения $\Delta F_{\text{субл}}^0 = 54000 - T \cdot 41$ (ккал/моль).

Как видим, соединение NaErCl₄, обладая примерно одинаковой с соединением KErCl₄ летучестью, несколько прочнее последнего. Этот факт, хотя и кажется на первый взгляд необычным, не составляет для паробразных двойных соединений исключения.

Такая же последовательность наблюдается для хлоробериллатов натрия и калия [15], хлороферритов калия и цезия [16]. Сущность этого явления в том, что в отличие от кристаллических двойных соединений, паробразные можно рассматривать как продукты замещения в димерных молекулах хлоридов щелочных металлов одной молекулы MCl на молекулу хлорида другого металла.

В этом случае последовательность в устойчивости паробразных двойных соединений должна быть такой же, как и у димеров и уменьшаться в ряду Li — Cs.

Литература

1. Г. И. Новиков, А. К. Баев. Вестн. Ленинградск. гос. ун-та, № 16, вып. 3, 89 (1962).
2. Г. И. Новиков, Ф. Г. Гаврюченков. Ж. неорган. химии, 10, 1668 (1965).
3. Г. И. Новиков, О. Г. Поляченко. Ж. неорган. химии, 6, 1951 (1961).
4. Г. И. Новиков, А. К. Баев. Вестн. Ленинградск. гос. ун-та, № 22, вып. 4, 116 (1961).
5. И. С. Морозов, В. Ионов, Б. Г. Коршунов. Ж. неорган. химии, 4, 1457 (1959).
6. З. Н. Шевцова, Л. А. Котцер, Б. Г. Коршунов. Изв. высш. учебн. завед., Цветная металлургия, № 1, 121 (1962).
7. R. Gut, D. Grueu. J. Inorg. Nucl. Chem., 21, 259 (1961).
8. Сун Юй-пинь, Г. И. Новиков. Ж. неорган. химии, 8, 700 (1963).
9. З. Н. Шевцова, И. С. Морозов, О. А. Ефимова. Изв. высш. учебн. завед., Цветная металлургия, № 3, 109 (1960).
10. Б. Г. Коршунов, Д. В. Дробот. Ж. неорган. химии, 9, 222 (1964).
11. С. А. Фрид, О. Г. Поляченко, Г. И. Новиков. Ж. неорган. химии, 9, 472 (1964).
12. K. Nishihara, S. Isuda, V. Shimizu. Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 29, 81 (1952).
13. L. Brewer, E. Brackett, Chem. Rev., 61, 425 (1961).
14. Г. А. Семенов, Ф. Г. Гаврюченков. Ж. неорган. химии, 9, 224 (1964).
15. Г. И. Новиков, А. П. Кузьменко. Вестн. Ленинградск. гос. ун-та, 16, 165 (1964).
16. V. Rao, P. Kusch. J. Chem. Phys., 34, 832 (1961).

Поступила в редакцию
20 мая 1964 г.
