

УДК 546.666'131+32'131

Г. И. НОВИКОВ, Ф. Г. ГАВРЮЧЕНКОВ

О КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ В ПАРОВОЙ ФАЗЕ СИСТЕМЫ
ТРИХЛОРИД ЭРБИЯ — ХЛОРИСТЫЙ КАЛИЙ

За последнее время накопилось достаточно большое число фактов, свидетельствующих о возможности существования комплексных соединений в паре. При этом было установлено, что во многих случаях комплексные формы в паре настолько прочны, что остаются устойчивыми даже при температурах порядка 1000° С и выше.

Примеры летучести кислородных комплексных соединений можно найти в обзорной статье Глемзера [1], галогидных — в ряде других статей. Так, Портер и др. [2] установили, что в системе LiF — AlF₃ пар содержит молекулы LiAlF₄. Синс и др. [3, 4] доказали существование прочных легколетучих соединений NaBeF₃ и NaZrF₅. Однако лишь в немногих работах приводятся термодинамические характеристики сублимации и диссоциации в паре летучих комплексных соединений. В этом отношении интересны работы [4, 9—13] и некоторые другие. В работах [9—12] рассматриваются вопросы комплексобразования в паровой фазе систем: LnCl₃ — KCl (Ln — La, Ce, Pr, Nd), причем показано, что в паре присутствуют соединения типа KLnCl₄ и рассчитаны термодинамические характеристики процессов испарения и диссоциации этих соединений в паре.

Представлялось интересным изучить подобные системы с р.з.э. иттриевой группы и проследить таким образом изменение возможностей комплексобразования в паре в ряду лантанидов. С этой целью нами изучалась система ErCl₃ — KCl.

Хлорид эрбия получался способом хлорирующего обжига оксида марки «ч.-1» в токе хлора, насыщенного парами S₂Cl₂ при 600—700° С. Химический анализ получаемого таким образом продукта (весовым методом из трех параллельных проб) дал соотношение Cl : Er = 2,98 ± 0,02. Температура плавления хлорида, определенная термографическим методом, равна 773° С, что хорошо согласуется с известным из литературы [14] значением.

Все это указывает на хорошее качество полученного нами продукта. Давление насыщенного пара в изучаемой системе измерено видоизмененным методом точек кипения [15] как над простыми хлоридами эрбия и калия, так и над расплавами составов, содержащими 25, 50 и 75 мол. % KCl в температурном интервале 800—1200° С. Результаты приведены в табл. 1. Совпадение наших данных по давлению пара KCl с литературными [16] (табл. 1) позволяло судить об удовлетворительной работе прибора.

По экспериментальным данным, для ErCl₃ с помощью метода наименьших квадратов получено уравнение зависимости логарифма давления насыщенного пара этого соединения в расплавленном состоянии от температуры:

$$\lg p \text{ мм рт. ст.} = 9,5144 - \frac{11.579}{T} \quad (1)$$

Исходя из этого уравнения нами вычислены термодинамические характеристики процесса испарения для интервала 1019—1217° С

$$\Delta H_T^0 = 53 \pm 0,8 \text{ ккал/моль} \quad \Delta S_T^0 = 30 \pm 0,7 \text{ э. е.}$$

Давление насыщенного пара и термодинамические характеристики испарения ErCl₃ хорошо совпадают с данными Г. И. Новикова и О. Г. Поляченка [17].

По данным табл. 1 построены графики зависимости $\lg p_{\text{мм. рт. ст.}} = f = \left(\frac{1}{T, ^\circ\text{К}} \right)$ (рис. 1), а также общего давления насыщенного пара от брутто-состава расплава (рис. 2). Большое отрицательное отклонение от закона Рауля указывает на значительную ассоциацию в расплаве.

Помимо определения величины общего давления пара в рассматриваемой системе, нами проводился также анализ возгонов на содержание калия и эрбия, что позволило вычислить брутто-состав пара над смесями 25, 50 и 75 мол.% KCl в достаточно широком интервале температур. Опыты проводились так, что конденсат по весу составлял в среднем не более 5—10% от исходной навески и потому можно было в первом приближении пренебречь изменением состава расплава за счет преимущественного испарения более летучего компонента. Эрбий в возгоне определялся комплексометрически, калий — методом фотометрии пламени.

В качестве удобной характеристики брутто-состава пара мы использовали легко вычисляемое по данным анализа отношение

$$N = \frac{n_{\text{ErCl}_3}^*}{n_{\text{KCl}}^*} \quad (2)$$

где $n_{\text{ErCl}_3}^*$ и n_{KCl}^* — брутто-мольные доли, соответственно ErCl_3 и KCl в возгоне.

Вычисленные по экспериментальным данным значения N приведены в табл. 2, из которой видно, что в рассматриваемом нами интервале температур не наблюдается систематического изменения этой величины для каждого из составов расплава. Поэтому в дальнейших расчетах мы использовали среднеарифметическое

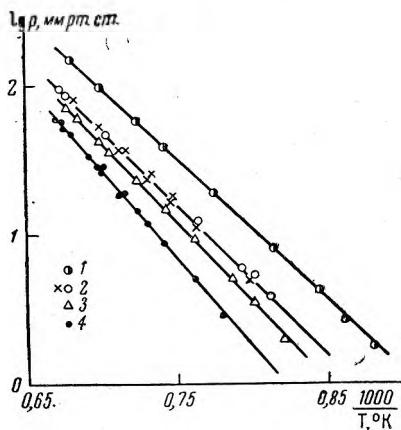


Рис. 1. Зависимость $\lg p_{\text{мм. рт. ст.}} =$

$$= f \left(\frac{1000}{T, ^\circ\text{К}} \right) \text{ в системе:}$$

1 — KCl; 2 — смеси — 75 и 50 мол.% KCl; 3 — смесь 25 мол.% KCl; 4 — SrCl_2

Таблица 1

Давление насыщенного пара в системе $\text{KCl} - \text{ErCl}_3$

ErCl_3		Смесь 25 мол.% KCl		Смесь 50 мол.% KCl		Смесь 75 мол.% KCl		KCl		
t°, C	$p, \text{мм. рт. ст.}$	t°, C	$p, \text{мм. рт. ст.}$	t°, C	$p, \text{мм. рт. ст.}$	t°, C	$p, \text{мм. рт. ст.}$	наши данные		[16]
								t°, C	$p, \text{мм. рт. ст.}$	$p, \text{мм. рт. ст.}$
1019	3,2	972	3,6	996	3,7	996	6,4	897	3,3	3,6
1038	4,5	1000	5,2	924	5,6	1044	12,0	924	5,0	5,2
1074	8,5	1044	9,7	996	7,0	1072	18,7	961	9,3	9,1
1094	11,8	1072	14,6	1009	7,5	1095	24,4	995	14,2	14,6
1106	14,5	1103	22,0	1047	12,7	1126	31,5	1020	19,5	19,7
1128	16,0	1142	38,5	1077	20,3	1130	31,4	1046	27,3	27,6
1150	23,3	1172	50,2	1096	22,0	1169	63,4	1078	40,0	40,0
1164	26,7	1197	66,2	1117	33,8	1203	80,4	1139	77,7	77,6
1170	30,8	1213	72,5	1163	53,0			1193	134,0	133,3
1196	44,1			1210	85,8					
1209	48,0			1218	96,0					
1217	53,0									

значение N для каждого из составов. На рис. 2 приведен график зависимости $N = f(x)$, где x — состав расплава (пунктир).

Имея экспериментальные данные по общему давлению насыщенного пара в системе $\text{ErCl}_3 - \text{KCl}$ и данные по брутто-составу пара, мы сдела-

Брутто-состав пара в системе KCl — ErCl₃

Состав 25 мол.% KCl		Состав 50 мол.% KCl		Состав 75 мол.% KCl	
<i>t</i> ^o , C	<i>N</i>	<i>t</i> ^o , C	<i>N</i>	<i>t</i> ^o , C	<i>N</i>
969	1,48	966	0,92	1017	0,22
996	1,37	999	0,93	1085	0,31
1022	1,64	1022	0,81	1115	0,32
1050	1,48	1040	0,82	1163	0,30
1095	1,38	1066	0,96		
1110	1,51	1089	0,87		
1133	1,55	1112	0,87		
1164	1,61	1130	0,95		
1213	1,65	1204	0,94		
$N_{cp} = 1,52 \pm 0,08 (\pm 5\%)$		$N_{cp} = 0,92 \pm 0,04 (\pm 4\%)$		$N_{cp} = 0,31 \pm 0,03 (\pm 10\%)$	

ли попытку рассчитать значения парциальных давлений пара, задаваясь определенными формами соединений в паровой фазе.

Следует отметить, что если считать существующими в паре только простые соединения KCl и ErCl₃ (или KCl, K₂Cl₂ и ErCl₃), то расчетная кривая парциального давления получается с максимумом, что противоречит закону Рауля (рис. 3). Наличие максимума на кривой можно объяснить

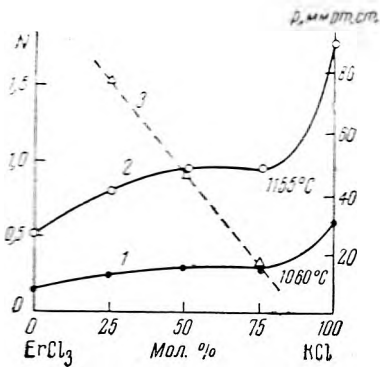


Рис. 2. Зависимость $p_{общ}$ и N от состава расплава:

1 и 2 — $p_{общ} = f$ (состава расплава); 3 — $N = f$ (состава расплава)

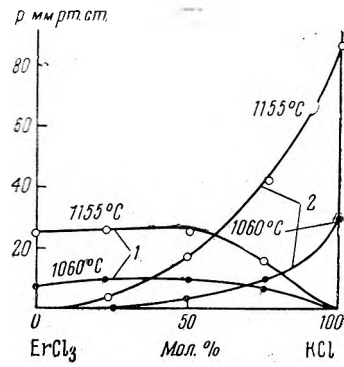


Рис. 3. Зависимость парциальных давлений ErCl₃ и KCl от состава расплава, считая, что в паре нет комплексной формы:

1 — ErCl₃; 2 — KCl

только наличием в паре еще каких-либо соединений, в состав которых входит ErCl₃. Тот факт, что максимум на кривой приходится примерно на состав 50 мол.% KCl, позволяет предположить, что в пар переходит соединение KErCl₄. Как указывалось выше, в работах [10, 11] показано, что аналогичные соединения La, Ce, Pr и Nd наблюдаются в паре в том же температурном интервале.

Что касается способов расчета парциальных давлений в подобных системах, то в основном литературные данные ограничиваются работами Синса и Кантора с сотр. [4, 5] и Г. И. Новикова и А. К. Баева [10, 11]. В работах [4, 5] расчет настолько приближенный, что данные, получаемые таким способом, можно рассматривать лишь как оценочные.

Авторы работ [10, 11] находят парциальные давления простых хлоридов и комплексной формы совместным решением четырех уравнений, одно из которых полу-

чено из предположения, что отношение парциального давления LnCl_3 к общему давлению равно такому же отношению в гипотетической идеальной системе $\text{LnCl}_3 - \text{KCl}$, подчиняющейся закону Рауля.

Такое предположение может оправдываться только в отдельных случаях. Насколько оно правомочно в данном случае — трудно установить из-за недостаточности фактического материала.

В рассматриваемой нами системе в паровой фазе присутствуют четыре индивидуальных вещества: KErCl_4 , ErCl_3 , KCl , K_2Cl_2 , связанные в паровой фазе равновесиями:



Следовательно, для расчета парциальных давлений в этой системе нужны четыре независимых уравнения.

Первое из них получается из общего давления пара над расплавами

$$p_{\text{общ}} = p_{\text{KCl}} + p_{\text{K}_2\text{Cl}_2} + p_{\text{ErCl}_3} + p_{\text{KErCl}_4} \quad (5)$$

Второе — следует из равновесия процесса дедимеризации [6], характеризующегося константой равновесия:

$$K_p' = \frac{p_{\text{KCl}}^2}{p_{\text{K}_2\text{Cl}_2}} \quad (6)$$

Третье — определяется величиной:

$$N = \frac{n_{\text{ErCl}_3}^*}{n_{\text{KCl}}^*} \quad (\text{см. уравнение 2})$$

где $n_{\text{ErCl}_3}^* = n_{\text{ErCl}_3} + n_{\text{KErCl}_4}$

$$n_{\text{KCl}}^* = n_{\text{KCl}} + 2n_{\text{K}_2\text{Cl}_2} + n_{\text{KErCl}_4}$$

Подстановкой $n_i = \frac{p_i V}{RT}$ получаем:

$$N = \frac{p_{\text{ErCl}_3} + p_{\text{KErCl}_4}}{p_{\text{KCl}} + 2p_{\text{K}_2\text{Cl}_2} + p_{\text{KErCl}_4}} \quad (7)$$

Четвертое уравнение можно получить, используя зависимость от состава расплава (x) $p_{\text{общ}}$ и N , а также констант указанных выше равновесий:

$$\bar{K}_p' = \frac{p_{\text{KCl}}^2}{p_{\text{K}_2\text{Cl}_2}} \quad \text{и} \quad \bar{K}_p'' = \frac{p_{\text{KCl}} \cdot p_{\text{ErCl}_3}}{p_{\text{KErCl}_4}}$$

В результате получаем систему уравнений, которую следует решить, исключив производные парциальных величин

$$\frac{\partial p_{\text{общ}}}{\partial x} = \frac{\partial p_{\text{KCl}}}{\partial x} + \frac{\partial p_{\text{K}_2\text{Cl}_2}}{\partial x} + \frac{\partial p_{\text{ErCl}_3}}{\partial x} + \frac{\partial p_{\text{KErCl}_4}}{\partial x} \quad (8)$$

$$\frac{\partial K_p'}{\partial x} = 0 = 2p_{\text{K}_2\text{Cl}_2} \frac{\partial p_{\text{KCl}}}{\partial x} - p_{\text{KCl}} \frac{\partial p_{\text{K}_2\text{Cl}_2}}{\partial x} \quad (9)$$

$$\frac{\partial K_p''}{\partial x} = 0 = p_{\text{KErCl}_4} \cdot p_{\text{KCl}} \frac{\partial p_{\text{ErCl}_3}}{\partial x} + p_{\text{ErCl}_3} \cdot p_{\text{KErCl}_4} \frac{\partial p_{\text{KCl}}}{\partial x} - p_{\text{KCl}} \cdot p_{\text{ErCl}_3} \frac{\partial p_{\text{KErCl}_4}}{\partial x} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} (p_{\text{KCl}} + 2p_{\text{K}_2\text{Cl}_2} + p_{\text{KErCl}_4}) \frac{\partial N}{\partial x} + N \left(\frac{\partial p_{\text{KCl}}}{\partial x} + 2 \frac{\partial p_{\text{K}_2\text{Cl}_2}}{\partial x} + \right. \\ \left. + \frac{\partial p_{\text{KErCl}_4}}{\partial x} \right) = \frac{\partial p_{\text{ErCl}_3}}{\partial x} + \frac{\partial p_{\text{KErCl}_4}}{\partial x} \end{aligned} \quad (11)$$

При этом следует иметь в виду, что для расплава, содержащего 50 мол.% KCl, справедливо условие $\frac{\partial p_{K_2Cl_2}}{\partial x} = 0$ (как производная в максимуме). С учетом этого условия совместное решение уравнений (8—14) дает новое уравнение:

$$(p_{ErCl_3} + p_{K_2Cl_2})^2 \frac{1-N}{N^2} \frac{\partial N}{\partial x} + \frac{\partial p_{общ}}{\partial x} \left(\frac{N^2+1}{N} p_{KCl} + \frac{1+N+4N^2}{N} p_{K_2Cl_2} - \frac{1-N}{N} p_{общ} \right) = 0$$

которое содержит производные только $\frac{\partial p_{общ}}{\partial x}$ и $\frac{\partial N}{\partial x}$ легко определяемые по экспериментальным данным*.

Таблица 3

Состав пара в системе $ErCl_3 - KCl$

t, °C	Давление пара, атм · 10 ²					-lg K _p · 10 ²	
	общее	KCl	K ₂ Cl ₂	ErCl ₃	KErCl ₄		
Для состава 25 мол. % KCl							
950	0,30	0,04	—	0,13	0,13	3,41	
1000	0,67	0,09	—	0,29	0,29	3,06	
1050	1,38	0,16	0,004	0,55	0,62	2,83	
1010	2,70	0,38	0,01	1,19	1,12	2,39	
1150	5,06	0,76	0,02	2,26	2,01	2,07	
1200	9,06	1,48	0,05	4,13	3,39	1,74	
Для состава 50 мол. % KCl							
950	0,42	0,08	0,003	0,05	0,29	3,84	
1000	0,89	0,17	0,009	0,13	0,57	3,40	
1050	1,75	0,37	0,02	0,29	1,07	3,00	
1100	3,29	0,76	0,04	0,62	1,87	2,59	
1150	5,91	1,52	0,10	1,32	2,97	2,16	
1200	10,2	2,96	0,22	2,77	4,26	1,71	
Для состава 75 мол. % KCl							
950	0,42	0,25	0,03	0,03	0,11	3,20	Среднее значение 3,48 3,08 2,75 2,31 1,98 1,58
1000	0,89	0,51	0,08	0,06	0,22	2,80	
1050	1,75	1,05	0,15	0,14	0,41	2,43	
1100	3,29	1,98	0,29	0,31	0,71	2,06	
1150	5,31	3,53	0,53	0,66	1,20	1,71	
1200	10,2	6,20	0,96	1,38	1,67	1,29	

Уравнение (2) по условию справедливо только для брутто-состава расплава 50 мол.% KCl. Следовательно, только к нему и относятся парциальные давления, полученные решением системы уравнений (5, 7, 6, 12).

Для определения состава пара над расплавами, содержащими 25 и 75 мол.% KCl, были сделаны допущения:

$$p_{KCl} = \frac{1}{2} p_{KCl}^{25} \text{ и } p_{ErCl_3} = \frac{1}{2} p_{ErCl_3}^{50}$$

* Точно такой же способ расчета возможен при использовании данных, полученных методом газового насыщения. В этом случае необходимо знать, кроме веса перешедшего в пар вещества в объеме пропущенного газа, также брутто-состав возгонов.

(индексы 25, 50 и 75 обозначают содержание KCl в расплаве в мол.%). Остальные парциальные давления находим, как и прежде, совместным решением уравнений (5, 6, 7).

Расчитанные таким образом парциальные давления представлены в табл. 3 и графически в виде зависимости $\frac{P_{\text{парц}}}{P_{\text{общ}}} = f(x)$ на рис. 4. По

Таблица 4

Термодинамические характеристики диссоциации и сублимации KLnCl₄

LnCl ₃	(KLnCl ₄) = (KCl) + (LnCl ₃)		[KLnCl ₄] = (KLnCl ₄)	
	ΔH_{T}^0 , ккал/моль	ΔS_{T}^0 , э. е.	ΔH_{T}^0 , ккал/моль	ΔS^0 , э. е.
La Cl ₃	88	47	52	35
Ce Cl ₃	76	43	54	40
Pr Cl ₃	71	41	56	40
Nd Cl ₃	66	38	55	40
Er Cl ₃	59	32	57	41

данным табл. 3 вычислена константа равновесия процесса диссоциации (3). По наклону и положению прямой на графике зависимости $\lg K_p = f\left(\frac{1}{T}\right)$

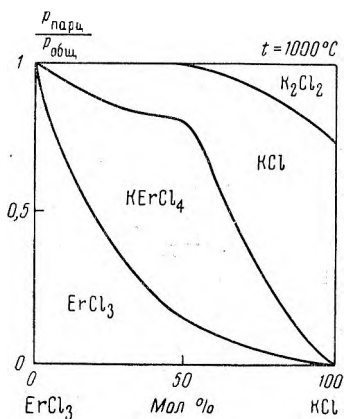


Рис. 4. Зависимость $\frac{P_{\text{парц}}}{P_{\text{общ}}} = f(\text{состава расплава})$

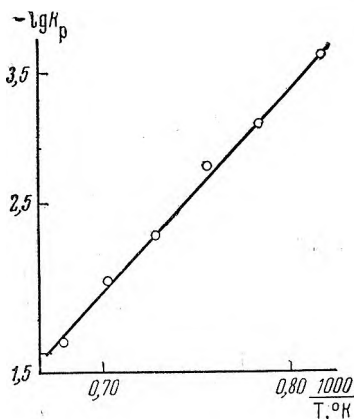
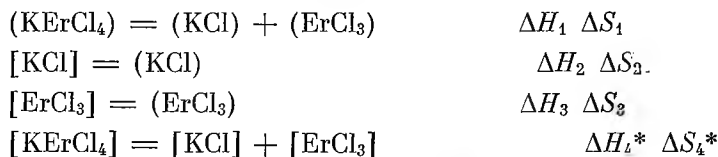


Рис. 5. Зависимость $\lg K_p = f\left(\frac{1000}{T}\right)$

(см. рис. 5) найдены значения энтальпии (ΔH_{T}^0) и энтропии (ΔS_{T}^0) процесса диссоциации, протекающего по схеме (3) (табл. 4).

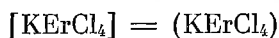
В результате решения системы уравнений



вычислены условно не осложненные процессами диссоциации и образования растворов в конденсированной фазе, термодинамические характери-

* Эти величины оценены по данным работы [11].

стики процесса сублимации комплексного соединения



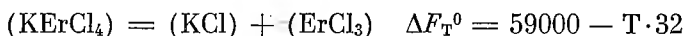
$$\Delta H_{\text{субл}} = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 - \Delta H_1$$

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

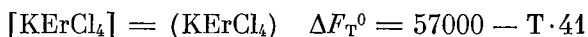
Результаты такого расчета приведены в табл. 4. Для сравнения приведены также термодинамические характеристики процессов диссоциации и сублимации соединений KLnCl_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$), взятые из [10]. Различие в величинах ΔH_{T}^0 и особенно, ΔS_{T}^0 вызвано тем, что авторы работы [11] при вычислении $\Delta H_{\text{субл}}$ и $\Delta S_{\text{субл}}$ двойных соединений использовали полученные ими несколько завышенные значения энтальпии и энтропии сублимации простых хлоридов р.з.э. При использовании характеристик из работы [17], можно ожидать большей близости приведенных в табл. 4 величин.

ВЫВОДЫ

1. Получены данные по летучести и устойчивости в паре комплексной формы KErCl_4 в системе $\text{KCl} - \text{ErCl}_3$ в интервале температур 800—1200° С. По экспериментальным данным вычислены термодинамические характеристики равновесия



и гипотетического процесса сублимации:



2. На основании полученных нами и некоторых литературных [10, 11] данных можно сделать вывод о том, что в системах $\text{KCl} - \text{LnCl}_3$ в пределах всего семейства р.з.э. наблюдается образование прочных комплексных соединений. Соединение KLnCl_4 , не существующее в кристаллическом состоянии, испаряется из расплавов, причем содержание его в паре растет в ряду $\text{La} - \text{Lu}$.

Литература

1. O. Glemser. *Angew. Chem.*, **73**, 758 (1961).
2. R. L. Porter, E. E. Zeller. *J. Chem. Phys.*, **33**, 858 (1960).
3. K. Sense, R. Stone. *J. Phys. Chem.*, **62**, 453 (1958).
4. K. Sense, C. Alexander, R. Bouman, R. Filbert. *J. Phys. Chem.*, **61**, 337 (1957).
5. S. Cantor, R. Newton, W. Grimes, F. Blankenships. *J. Phys. Chem.*, **62**, 96 (1958).
6. L. Brewer, E. Brackett. *Chem. Rev.*, **61**, 425 (1961).
7. D. Meshi, W. Chupka, I. Berkowitz. *J. Chem. Phys.*, **33**, 530 (1960).
8. I. Berkowitz, D. Meshi, W. Chupka. *J. Chem. Phys.*, **33**, 533 (1960).
9. Л. Н. Сидоров. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств системы $\text{NaF} - \text{ZrF}_4$. Автореферат диссертации, МГУ, М., 1963.
10. Г. И. Новиков, А. К. Баев. *Ж. неорган. химии*, **9**, 1672 (1964).
11. Г. И. Новиков, А. К. Баев. *Вестн. ЛГУ*, № 16, 89 (1962).
12. Г. И. Новиков, А. К. Баев. *Химия редких элементов*, Л., 1964, стр. 26.
13. Г. И. Новиков, А. Л. Кузьменко. *Вестн. ЛГУ*, № 16, вып. 3, 143, 165 (1964).
14. A. Dworkin, M. Bredig. *J. Phys. Chem.*, **67**, 2499 (1963).
15. Г. И. Новиков, О. Г. Поляченко. *Ж. неорган. химии*, **6**, 1951 (1961).
16. *Handbook of Chem. and Phys.*, 37 ed., Cleveland, Ohio (1955—1956).
17. Г. И. Новиков, О. Г. Поляченко. *Ж. неорган. химии*, **8**, 1500 (1963).

Поступила в редакцию
18 апреля 1963 г.