

Г. И. Новиков, А. К. Баев, О. Г. Поляченко

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ДВОЙНЫХ СИСТЕМ, ОБРАЗОВАННЫХ ХЛОРИСТЫМ И ХЛОРНЫМ ЖЕЛЕЗОМ С ХЛОРИДАМИ НЕКОТОРЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Изучение систем, образуемых галогенидами различных металлов и галогенидами редкоземельных элементов (р. з. э.), имеет определенное значение как для решения вопросов, связанных с комплексной переработкой полиметаллических руд, содержащих р. з. э., так и для более глубокого понимания химии галлидов этих элементов, а также природы соединений, обычно именуемых двойными хлоридами.

В настоящей работе приводятся термографические и тензиметрические данные для ряда систем  $\text{FeCl}_x - \text{LnCl}_3$  (где  $x=2$  и  $3$ , а  $\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ).

Безводные хлориды р. з. э. и железа являются веществами гигроскопичными, поэтому синтез и исследования проводились в условиях, исключающих их контакт с влажным воздухом. Хлориды р. з. э. получались хлорированием в трубчатой печи окислов  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  марки «чистые» парами  $\text{CCl}_4$ , насыщающими при комнатной температуре ток сухого  $\text{CO}$ . Хлорирование велось при  $550-600^\circ\text{C}$  в течение  $15-20$  ч. Для дополнительной очистки полученные хлориды р. з. э. перегонялись в кварцевой аппаратуре под вакуумом при  $1100-1200^\circ\text{C}$ .  $\text{FeCl}_3$  получался нагреванием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  марки «ч. д. а.» с  $\text{CCl}_4$  в запаянных пирексовых ампулах в течение  $2$  ч и затем перегонялся в специальный отросток на ампуле.  $\text{FeCl}_2$  готовился из полученного нами  $\text{FeCl}_3$  восстановлением его водородом при  $300-350^\circ\text{C}$  [1].

Анализ полученных продуктов дал для грамм-атомных отношений  $\text{Cl}$ :  $\text{Me}$  значения, близкие к теоретическим. Чистота продуктов систематически контролировалась термографическими определениями их температур плавления. Температуры плавления полученных нами хлоридов приведены в табл. 1.

Изучение рассматриваемых систем производилось в основном двумя методами: термографическим и тензиметрическим.

При термографических определениях навеска вещества составляла 50—300 мг, точность измерения мы оцениваем в  $\pm 2^\circ$ . В работе использовался термограф с двумя платино-платиновыми термопарами, соединенными по дифференциальной схеме, описанной в одном из предыдущих сообщений [2]. Для тензиметрических исследований мы использовали также описанный ранее [3] статический метод с мембранным нульманометром. Замена стеклянных нульманометров кварцевыми позволила расширить рабочий интервал температур вплоть до  $1000^\circ\text{C}$ .

Таблица 1

Температуры плавления исследуемых хлоридов (в  $^\circ\text{C}$ )

Соединение	Литературные данные	Наши данные
$\text{LaCl}_3$ . . . . .	852 [7]	854
$\text{CeCl}_3$ . . . . .	802 [7]	803
$\text{Pr}_2\text{Cl}_7$ . . . . .	776 [7]	781
$\text{NdCl}_3$ . . . . .	760 [7]	746
$\text{FeCl}_3$ . . . . .	307,5 [5]	306,5
$\text{FeCl}_2$ . . . . .	673 [6]	683

Объем мембранной камеры составлял 2—3 мл, так что при навеске загружаемой смеси в 200—250 мг изменение состава конденсированной фазы вследствие испарения вещества при максимальной температуре опыта не превышало 1%. Точность измеренных давлений мы оцениваем  $\pm 2$ —3 мм рт. ст. Дальнейшее усовершенствование метода, несомненно, позволит значительно повысить точность измерения.

Результаты термографического изучения систем  $\text{FeCl}_2$ — $\text{LnCl}_3$  представлены в табл. 2, а также на рис. 1.

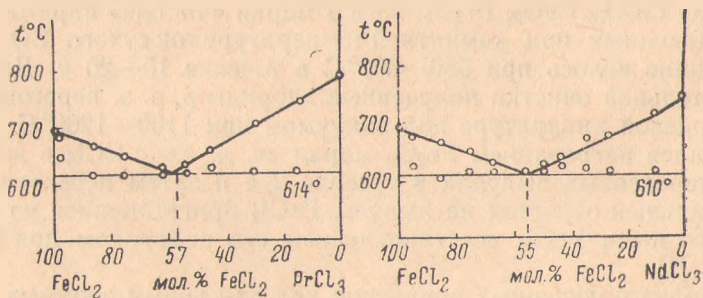


Рис. 1. Диаграммы плавкости систем  $\text{FeCl}_2$ — $\text{LnCl}_3$ .

Из приведенных данных следует, что в изученных системах имеет место простейший вид взаимодействия с одной эвтектикой, не осложненный образованием соединений, твердых раст-

ров и т. д. Сравнение диаграмм между собой показывает, что эвтектическая точка при переходе от La к Nd последовательно смещается по оси составов в сторону  $\text{LnCl}_3$ , а по оси температур — понижается. Рассчитанные из диаграмм плавкости по уравнению Шредера — де Шателье теплоты плавления  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{PrCl}_3$ ,  $\text{NdCl}_3$  равны соответственно 15,1; 9,4; 10,0; 8,9; 9,9 ккал/моль.

Результаты тензиметрического изучения системы  $\text{FeCl}_2$  —  $\text{NdCl}_3$  приведены на рис. 2. Зависимость упругости пара над жидким  $\text{FeCl}_2$  от температуры, исходя из наших данных, может быть выражена уравнением

$$\lg P_{\text{мм. рт. ст.}} = 8,534 - \frac{7167}{T}$$

Таблица 2

Результаты термографического анализа систем  $\text{FeCl}_2$ — $\text{LnCl}_3$

Система	Мол. % $\text{FeCl}_2$	Температура перехода °C		Мол. % $\text{FeCl}_2$	Температура перехода °C		Мол. % $\text{FeCl}_2$	Температура перехода °C	
		$t_1$	$t_2$		$t_1$	$t_2$		$t_1$	$t_2$
$\text{FeCl}_2$ — $\text{LaCl}_3$	99,4	675	—	60,9	643	—	27,2	787	644
	97,5	677	624	58,3	648	641	14,1	810	640
	89,7	668	641	45,3	728	644	2,9	835	—
	78,5	654	—	37,9	740	638			
	65,7	646	630	36,4	759	644			
$\text{FeCl}_2$ — $\text{CeCl}_3$	99,3	681	650	65,7	640	620	23,9	748	629
	94,9	672	627	54,3	635	625	18,9	762	633
	88,7	659	616	48,1	677	629	4,4	776	618
	84,1	663	633	37,8	694	627	0,8	800	—
	78,2	651	633	30,5	734	615			
$\text{FeCl}_2$ — $\text{PrCl}_3$	97,8	681	647	60,7	616	609	32,3	688	613
	86,5	660	611	54,6	624	615	14,5	729	615
	75,0	645	616	46,3	645	624	7,1	762	645
$\text{FeCl}_2$ — $\text{NdCl}_3$	99,5	681	—	74,5	642	606	43,3	630	620
	97,4	675	645	67,8	626	613	26,6	669	607
	95,1	669	641	61,2	620	614	8,7	708	607
	86,1	660	598	54,5	613	610	6,1	714	606
	76,0	647	594	50,0	621	616	3,5	736	580

из которого температура кипения  $\text{FeCl}_2$  при 760 мм рт. ст. получается равной 995° C, а  $\Delta H$  и  $\Delta S$  испарения жидкого  $\text{FeCl}_2$  соответственно равны 32,8 ккал/моль и 25,9 эн. ед.

Опыты по перегонке смесей показали, что до 1000° C из расплава  $\text{FeCl}_2$  и  $\text{LnCl}_3$  летит практически чистый  $\text{FeCl}_2$ , так что все давления над смесями мы относим за счет испарения  $\text{FeCl}_2$ ,



не принимая во внимание некоторую незначительную до  $1000^{\circ}\text{C}$  упругость пара хлоридов р. з. э. В координатах  $\lg P - \frac{1}{T}$  все прямые упругости  $\text{FeCl}_2$  над смесями идут параллельно прямой

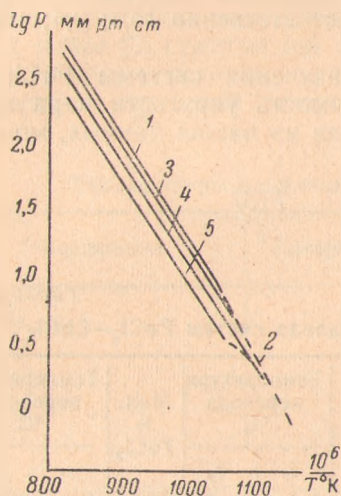


Рис. 2. Упругость насыщенного пара в системе  $\text{FeCl}_2\text{--NdCl}_3$ . 1 — жидкий  $\text{FeCl}_2$ ; 2 — твердый  $\text{FeCl}_2$  (ориентировочно); 3 — 74,5 мол. %  $\text{FeCl}_2$ ; 4 — 54,7 мол. %  $\text{FeCl}_2$ ; 5 — 33,9 мол. %  $\text{FeCl}_2$ .

чистого  $\text{FeCl}_2$  (с небольшими отклонениями), что свидетельствует о малой величине теплоты растворения  $\text{FeCl}_2$  в расплаве. Изотермы упругости  $\text{FeCl}_2$  над расплавами с  $\text{PrCl}_3$  и  $\text{NdCl}_3$  показывают наличие небольших отклонений от закона Рауля и постепенное изменение характера этих отклонений при переходе от  $\text{Pr}$  к  $\text{Nd}$ .

Наблюдавшееся нами явление диспропорционирования  $\text{FeCl}_2$  с образованием  $\text{FeCl}_3$  не могло существенно сказаться на результатах тензиметрических измерений, поскольку давление  $\text{FeCl}_3$ , согласно приближенному термодинамическому расчету, составляло лишь незначительную часть общего давления над расплавами. Однако это явление делает невозможной очистку  $\text{FeCl}_2$  перегонкой последнего в вакууме уже при температуре около  $700^{\circ}\text{C}$ . Используя данные термографиче-

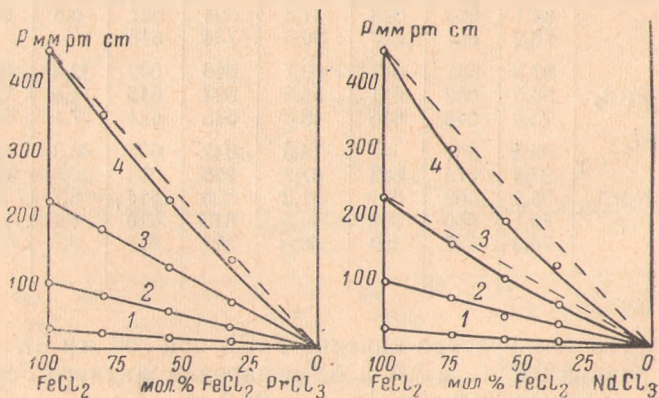


Рис. 3. Изотермы упругости насыщенного пара в системах  $\text{FeCl}_2\text{--LnCl}_3$

1 —  $1020^{\circ}\text{K}$ ; 2 —  $1100^{\circ}\text{K}$ ; 3 —  $1160^{\circ}\text{K}$ ; 4 —  $1220^{\circ}\text{K}$ .

кого и тензиметрического методов, мы рассчитали для ряда температур приближенными способами активности  $\text{FeCl}_2$  в сплавах хлоридами р.з.э. Найденные двумя независимыми методами значения активности удовлетворительно совпадают, но точность полученных величин недостаточна для вычисления термодинамических характеристик процесса растворения  $\text{FeCl}_2$  в расплаве, поскольку растворение сопровождается малым тепловым эффектом.

Результаты термографического изучения системы  $\text{FeCl}_3$ — $\text{CeCl}_3$  приведены на рис. 4 и свидетельствуют об отсутствии растворимости в этой системе не только в твердом, но и в расплавленном состоянии во всем интервале составов. Незначительное, не превышающее  $6^\circ$  понижение температуры плавления в системе при движении к  $\text{CeCl}_3$ , а также наличие вторых переходов на термограммах мы объясняем нарушением

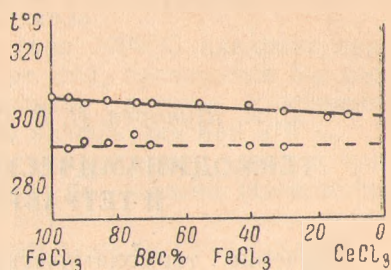


Рис. 4. Диаграмма плавкости системы  $\text{FeCl}_3$ — $\text{CeCl}_3$ .

двухкомпонентности системы при диссоциации  $\text{FeCl}_3$  на  $\text{FeCl}_2$  и  $\text{Cl}_2$ . Процесс диссоциации, идущий медленно в случае чистого  $\text{FeCl}_3$ , резко ускоряется при добавлении  $\text{CeCl}_3$ . Попытки подавить диссоциацию заполнением термографических ампул газообразным хлором под давлением 1 атм успеха не имели, что противоречит имеющимся в литературе данным о равновесии диссоциации  $\text{FeCl}_3$  [4]. Подобное явление имеет, видимо, достаточно общий характер, и мы объясняем его растворением продукта диссоциации ( $\text{FeCl}_2$ ) в жидком  $\text{FeCl}_3$ , что резко понижает активность  $\text{FeCl}_2$  и смещает равновесие реакции в сторону диссоциации.

### Выводы

1. Термографическое и тензиметрическое изучение систем  $\text{FeCl}_2$  —  $\text{LnCl}_3$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) показало наличие растворимости компонентов в расплавленном состоянии без образования химических соединений. Из диаграмм плавкости рассчитаны теплоты плавления  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{PrCl}_3$ ,  $\text{NdCl}_3$ .

2. Термографическое изучение систем  $\text{FeCl}_3$ — $\text{LnCl}_3$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$ ) показало отсутствие взаимодействия компонентов во всей области составов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Брауэр. Руководство по препаративной неорг. химии. ИЛ, 1956.
2. С. А. Щукарев, Г. И. Новиков, А. В. Суворов, В. К. Максимов. ЖНХ, 4, № 9, 2062, 1959.
3. С. А. Щукарев, Г. И. Новиков. Зав. лаб., № 6, 750, 1959.
4. L. Wilson, N. Gregory. J. phys. chem., 62, № 4, 433, 1958.
5. H. Schäfer, L. Bayer. Zs. anorg. allg. Chem., 271, 338, 1953.
6. H. Schäfer. Zs. anorg. allg. Chem., 278, 300, 1955.
7. K. Sense, R. Stone. J. phys. chem., 62, 1411, 1958.