

УДК 546.841:4'131 + 546.32'131 + 531.7

СУ МЯНЬ-ЦЗЭН, Г. И. НОВИКОВ

ДАВЛЕНИЕ И СОСТАВ ПАРА В СИСТЕМЕ $KCl-ThCl_4$

Ранние исследования системы $KCl-ThCl_4$ относятся преимущественно к конденсированному состоянию.

Двойные соединения хлористого тория с хлоридами щелочных металлов получают обычно сплавлением их в атмосфере сухого HCl [1]. Ферраро [2] в концентрированной соляной кислоте синтезировал кристаллический Cs_2ThCl_6 и изучил его структуру. И. С. Морозов с соавторами [3] исследовали взаимодействие хлористого тория с хлоридами щелочных металлов термографическим и тензиметрическим методами. Они установили, что в расплаве существуют двойные соли состава M^+ThCl_5 , $M_2^{2+}ThCl_6$ и $M_3^{3+}ThCl_7$, которые при нагревании разлагаются с образованием паробразного $ThCl_4$. Относительно взаимодействия $ThCl_4$ с хлоридами щелочных металлов в паре никаких указаний в литературе нами не найдено.

В последние годы накопилось достаточно сведений, показывающих, что галогениды (преимущественно фториды и хлориды) разных металлов способны образовывать прочные паробразные комплексные формы. Так, например, А. В. Новоселова [4] и Синс [5] показали, что в системе $NaF-BeF_2$ в пар переходит соединение $NaBeF_3$ или Na_2BeF_4 . Портер [6] наблюдал с помощью масс-спектрометрического метода образование паробразного $LiAlF_4$. Синс [7] методом струи и Л. И. Сидоров [8] масс-спектрометрически исследовали диссоциацию паробразного $NaZrF_5$ на простые формы.

Одновременно все больше работ посвящается изучению комплексообразования хлоридов металлов. В большинстве из них содержится данные для систем типа $M^+Cl-M^{3+}Cl_3$. Например, И. С. Морозов [9] и Кук [10] обнаружили, что в системах $NaCl-FeCl_3$ и $KCl-FeCl_3$ существуют легкоплавкие, малолетучие комплексы $NaFeCl_4$ и $KFeCl_4$. Девинг [11] указывает на образование паробразного $NaAlCl_4$ в системе $NaCl-AlCl_3$. В работах одного из авторов этой статьи [12-14] приводятся данные по комплексообразованию в паре для систем $KCl-LnCl_3$ (где $Ln: La, Ce, Pr, Nd$ и Er).

Учитывая сказанное выше, а также на основании сравнения с системой $NaF-ZrF_4$, можно ожидать, что в системах $M^+Cl-ThCl_4$ также будут образовываться паробразные комплексные хлориды вероятного состава M^+ThCl_5 . Настоящую статью следует рассматривать первой попыткой изучения паробразных соединений в системах $M^+Cl-ThCl_4$.

Используемый в работе хлорид тория получался хлорированием оксалата тория [15] в токе хлора, насыщенного парами четыреххлористого углерода при 650-700° С. Полученный продукт имел температуру плавления 669° С, что очень близко к табличным данным 770° С. Химический анализ дает соотношение $Cl/Th = 3,98 \pm \pm 0,02$. Хлористый калий марки «х.ч.» предварительно проплавлен в вакууме для очистки от летучих примесей. Расплавы, содержащие 25,50 и 75 мол. % KCl , получались весовым путем из чистых компонентов с последующим проплавлением смесей в вакуумированных запаянных ампулах. Смесь, не содержащая примеси оксихлорида при нагревании, образует совершенно прозрачный расплав.

Давление насыщенного пара $KCl, ThCl_4$ и их смесей измерено методом точек кипения [16]. Результаты измерений приведены в табл. 1. Совпадение наших данных по давлению пара KCl и $ThCl_4$ с литературными позволило считать работу установки удовлетворительной. По экспериментальным данным построены графики зависимости общего давления от температуры $\lg p_{общ} = f(1/T)$ (рис. 1), а также графики зависимости общего давления от брутто-состава расплава (рис. 2).

Таблица 1

Давление насыщенного пара в системе $KCl - ThCl_4$

KCl		Расплав 75 мол. % KCl		Расплав 50 мол. % KCl		Расплав 25 мол. % KCl		ThCl ₄			
t, °C	p, мм рт. ст.		t, °C	p, мм рт. ст.	t, °C	p, мм рт. ст.	t, °C	p, мм рт. ст.	p, мм рт. ст.		
	наши	литературные [16]							наши	литературные [16]	
870	2,7	2,5	900	2,0	800	4,0	690	6,5	660	3,0	3,0
900	4,1	3,8	970	9,0	846	7,0	700	8,0	690	7,5	7,9
960	9,2	9,1	1040	21,0	915	18,0	735	13,0	710	14,5	15,1
990	13,9	13,7	1100	34,0	940	24,0	745	19,0	720	20,0	20,4
1040	27,5	26,9	1140	61,0	985	44,0	780	41,0	740	35,0	36,3
1090	50,0	48,2	1150	63,5	1030	67,0	790	47,0	770	84,0	85,1
1140	73,5	71,6					800	68,0			
							810	83,0			

Для изучения равновесий в паре нами проведен также сбор и анализ конденсатов, полученных в условиях, близких к равновесным, из расплавов указанного выше состава при разных температурах. Сбор конденсатов производился в том же приборе, который использовался для определения давления насыщенного пара, но при большем количестве исходного ве-

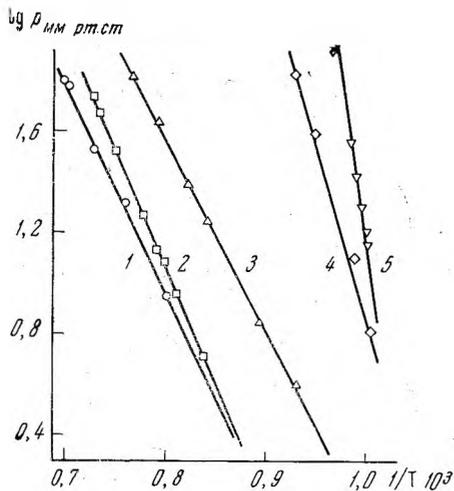


Рис. 1. Зависимость $\lg p_{\text{общ}} = f(1/T)$.
 1 — расплав 75 мол. % KCl; 2 — чистый KCl;
 3 — расплав 50 мол. % KCl; 4 — расплав
 25 мол. % KCl; 5 — чистый ThCl₄.

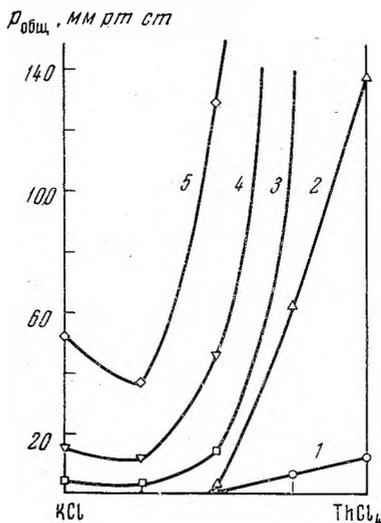


Рис. 2. Изотермы зависимости
 общего давления пара от состава
 расплава при t, °C:
 1 — 700; 2 — 800; 3 — 900; 4 — 1000;
 5 — 1100

щества, чтобы состав конденсированной фазы заметно не изменялся при образовании конденсата. Калий в конденсате определялся методом фотометрии пламени, торий — комплексометрическим титрованием с применением арсеназо-1 в качестве индикатора [17]. Полученные результаты приведены в табл. 2.

По этим данным, исходя из предположения, что в паре присутствуют только KCl и ThCl₄, были рассчитаны брутто-парциальные давления их над расплавами и построены графики зависимости $\lg p = f(1/T)$ (рис. 3) и изотермы зависимости брутто-парциальных давлений пара от состава расплава (рис. 4). Из этих изотерм видно, что по мере уменьшения содержания KCl в расплаве его брутто-парциальное давление не только не уменьшается, но возрастает, достигая 5—8-кратного превышения над ве-

Брутто-состав пара в системе KCl — ThCl₄

Состав расплава KCl, мол. %	Температура, °C	Общее давление, мм рт. ст.	Анализ конденсата				Брутто-мольная доля в конденсате		Брутто-парциальное давление пара, мм рт. ст.	
			количество конденсата, г	KCl в конденсате, г	ThCl ₄ в конденсате, г	аналитическая сумма, г	KCl	ThCl ₄	KCl	ThCl ₄
75	950	6,5	0,0440	0,0148	0,0292	0,0440	0,718	0,282	4,7	1,8
	1000	12,0	0,0831	0,0381	0,0464	0,0845	0,804	0,196	9,6	2,4
	1080	30,0	0,0410	0,0219	0,0187	0,0406	0,855	0,145	25,0	5,0
	1150	64,0	0,0672	0,0324	0,0340	0,0664	0,827	0,173	53,0	11,0
50	800	3,0	0,0697	0,0086	0,0609	0,0695	0,414	0,586	1,2	1,8
	850	7,2	0,0850	0,0077	0,0771	0,0848	0,333	0,667	2,4	4,8
	940	24,0	0,0897	0,0077	0,0822	0,0899	0,320	0,680	7,7	16,3
	1030	67,0	0,0822	0,0073	0,0746	0,0819	0,329	0,671	22,0	45,0
25	700	8,0	0,0322	0,0004	0,0318	0,0322	0,059	0,941	0,5	7,5
	745	19,0	0,0701	0,0013	0,0688	0,0701	0,085	0,915	1,6	17,4
	780	41,0	0,0333	0,0005	0,0322	0,0327	0,071	0,929	2,9	38,0
	810	83,0	0,0201	0,0003	0,0202	0,0205	0,069	0,931	5,7	77,0

личной давления насыщенного пара чистого KCl. Этот факт свидетельствует о том, что в пар переходит какое-то летучее комплексное соединение, наличие которого способствует увеличению кажущейся мольной доли KCl. Как уже было сказано выше, по аналогии с системой NaF — ZrF₄ [7. 8] мы предполагаем, что это соединение имеет состав KThCl₅.

Анализ возгонов также показывает, что в температурном интервале наших опытов для расплавов,

содержащих 25 и 50 мол. % KCl, брутто-мольное соотношение KCl к ThCl₄ не меняется с изменением температуры. Поэтому в качестве количественной характеристики брутто-состава пара мы использовали средние значения брутто-мольных соотношений

$$N = \frac{n_{\text{KCl}}^*}{n_{\text{ThCl}_4}^*} = \frac{p_{\text{KCl}}^*}{p_{\text{ThCl}_4}^*}$$

где n^* — брутто-мольная доля; p^* — брутто-парциальное давление.

Итак, будем считать, что в рассматриваемой нами системе в паровой фазе присутствуют четыре индивидуальных вещества: KCl, K₂Cl₂, ThCl₄ и KThCl₅, связанные следующими равновесиями

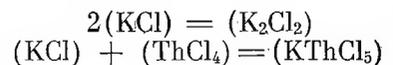


Рис. 3. Зависимость брутто-парциальных давлений пара от температуры.

1 — ThCl₄ и 2 — KCl над расплавом 75 мол. % KCl; 3 — KCl и 4 — ThCl₄ над расплавом 50 мол. % KCl; 5 — KCl и 6 — ThCl₄ над расплавом 25 мол. % KCl

Используя наши данные по общему давлению пара над расплавами и по брутто-составу возгонов, принципиально учитывая процесс димериза-

ции хлористого калия, но пренебрегая парциальным давлением димера K_2Cl_2 как малой величиной в сумме других давлений*, можно составить следующую систему уравнений

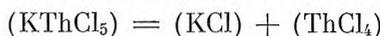
$$p_{\text{общ}} = p_{KCl} + p_{ThCl_4} + p_{KThCl_5}$$

$$N = \frac{n_{KCl}}{n_{ThCl_4}} = \frac{p_{KCl}}{p_{ThCl_4}} = \frac{p_{KCl} + p_{KThCl_5}}{p_{ThCl_4} + p_{KThCl_5}}$$

$$p_{KCl} = (p_{\text{общ}} - p_{KThCl_5}) \frac{x_{KCl} \cdot p_{KCl}^0}{x_{KCl} \cdot p_{KCl}^0 + (1-x) p_{ThCl_4}^0}$$

где p_{KCl}^0 и $p_{ThCl_4}^0$ являются соответственно давлениями насыщенного пара мономеров KCl и $ThCl_4$ над чистыми веществами. Значение p_{KCl}^0 взято из таблиц [18], а значение $p_{ThCl_4}^0$ рассчитано по нашим данным, совпадающим с данными Фишера [19].

Совместным решением этих уравнений были найдены парциальные давления KCl , $ThCl_4$ и $KThCl_5$, исходя из которых, вычислены значения констант равновесия диссоциации паробразного соединения $KThCl_5$ по схеме



Результаты расчета приведены в табл. 3 и графически представлены на рис. 5 в виде зависимости

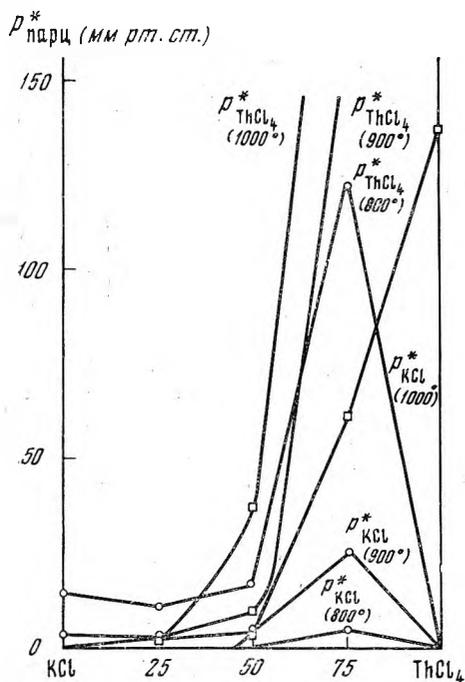


Рис. 4

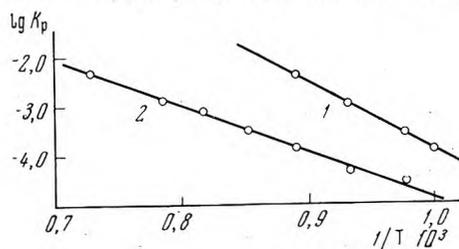


Рис. 5

Рис. 4. Изотермы зависимости брутто-парциальных давлений пара от состава расплава
Рис. 5. Зависимость константы равновесия диссоциации $(KThCl_5) = (KCl) + (ThCl_4)$ от температуры.

1 — над расплавом 25 мол.% KCl ; 2 — над расплавом 50 мол.% KCl

$\lg K_p = f(1/T)$. По наклону и положению прямых на графике найдены средние значения энтальпии и энтропии процесса диссоциации комплекса, а именно: $\Delta H_{1280^\circ K}^0 = 49 \pm 3$ ккал/моль, $\Delta S_{1280^\circ K}^0 = 28 \pm 3$ э. е.

Интересно сопоставить полученные результаты с соответствующими характеристиками для аналогичных равновесий в первой, второй и третьей группах периодической системы элементов. В табл. 4 приведены значения ΔH_T^0 диссоциации паробразных двойных соединений: K_2Cl_2 , $KSrCl_3$, $KLaCl_4$ и $KThCl_5$.

* Насыщенный пар KCl при 1000—1400° К содержит 25 ± 2 мол.% димера. Однако над расплавом, содержащим 25 и 50 мол.% KCl с учетом экспериментально установленного отрицательного отклонения от требуемого по закону Рауля, эта величина снижается до 3—5 мол.%.

Парциальные давления пара в системе $KCl-ThCl_4$ и константа равновесия диссоциации $(KThCl_5) = (KCl) + (ThCl_4)$

Состав расплава (мол. % KCl)	Температура воюга-на, °C	Общее давление $P_{общ}$, атм	Брутто-мольное соотношение в паре $N = \frac{n_{KCl}}{n_{ThCl_4}}$	Парциальное давление пара мономера над чистым KCl , атм	Давление пара над чистым $ThCl_4$, атм	Равновесное парциальное давление пара, атм			Константа равновесия диссоциации K_{ThCl_5} Кр
						P_{KCl}	P_{ThCl_4}	P_{KThCl_5}	
50	750	0,0021	0,190	0,00024	0,055	0,0000073	0,00166	0,00043	$2,80 \cdot 10^{-5}$
	800	0,0038	0,195	0,00071	0,180	0,0000120	0,00301	0,00078	$4,63 \cdot 10^{-5}$
	850	0,0102	0,198	0,00174	0,382	0,0000366	0,00807	0,00210	$1,41 \cdot 10^{-4}$
	900	0,0195	0,200	0,00389	0,770	0,0000780	0,0154	0,00402	$2,99 \cdot 10^{-4}$
	950	0,0397	0,208	0,00832	1,47	0,000192	0,0315	0,00812	$7,44 \cdot 10^{-4}$
	1000	0,0601	0,209	0,01698	2,64	0,000306	0,0475	0,0123	$1,18 \cdot 10^{-3}$
	1050	0,107	0,217	0,03160	4,54	0,000521	0,0851	0,0217	$2,05 \cdot 10^{-3}$
	1100	0,170	0,219	0,05623	5,99	0,00126	0,135	0,0342	$4,97 \cdot 10^{-3}$
Среднее 0,21									
25	700	0,0088	0,115	0,00007	0,016	0,0000117	0,00801	0,00078	$1,20 \cdot 10^{-4}$
	750	0,0197	0,102	0,00024	0,055	0,0000236	0,0179	0,00176	$2,40 \cdot 10^{-4}$
	800	0,0812	0,078	0,00071	0,180	0,0000970	0,0739	0,00716	$1,00 \cdot 10^{-3}$
	850	0,282	0,070	0,00174	0,382	0,000390	0,257	0,0246	$4,07 \cdot 10^{-3}$
Среднее 0,091									

Таблица 4

Равновесия	ΔH_{T}° ккал/моль	ΔS , э. е.	Литература
$(K_2Cl_2) = 2(KCl)$	44,5	28,4	[20]
$(KSrCl_3) = (KCl) + (SrCl_2)$	67	32	[21]
$(KLaCl_4) = (KCl) + (LaCl_3)$	61	33	[22]
$(KThCl_5) = (KCl) + (ThCl_4)$	49	28	Наши данные

Такой подбор элементов не случаен: по положению в периодической системе K, Sr, La и Th являются диагональными аналогами, что как раз и позволяет сопоставлять термодинамические свойства их однотипных соединений. Из сравнения приведенных в табл. 4 значений видно, что имеется тенденция к экстремальности характеристик прочности паробразных двойных хлоридов типа $KMCl_x$ при изменении x от 2 до 5. Наибольшей прочностью обладают соединения хлоридов щелочных металлов с элементами второй и третьей групп, тогда как с первой (димеры) и четвертой — менее прочны. Причиной этого в первой группе является одинаковость кислотно-основных свойств молекул MCl в димерах, идентичность всех связей в них. В таких молекулах нет различия в эффективных зарядах ядер металлических атомов, нет различия в степени ковалентности и прочности связей, т. е. того, что обязательно имеет место при образовании двойных хлоридов элементами I-ой и II-ой, I-ой и III-ей и т. д. групп Периодической системы. При переходе же к соединениям типа $KM^{IV}Cl_3$, $KM^{III}Cl_4$ и т. д. резкое увеличение координационного числа, а следовательно, и эндоефекта координации приводит к разупрочнению соединений, что заметно уже в случае $KLaCl_4$, но особенно отчетливым становится в случае $KThCl_5$. Уменьшение размеров атомов и ионов элементов в подгруппе, т. е. при движении от Th к Ti, а также увеличение различия летучести форм MCl_4 и KCl должно приводить к дальнейшему разупрочнению молекул $KMCl_5$. К сожалению, проверка этого предположения затруднена,

так как хлоротитанаты, хлороцирконаты и хлорогафнаты, щелочных металлов разлагаются в твердом состоянии [23—26] по схеме



к тому же при таких низких температурах, когда заметного испарения формы $M^I M^{IV} Cl_5$ трудно ожидать.

Что же касается хлористых соединений элементов в пяти- и особенно в шестивалентных состояниях, то образование двойных форм с хлоридами щелочных металлов затруднено даже в конденсированном состоянии [27], а в парообразном — по причинам, изложенным выше, устойчивое существование их вообще маловероятно.

ВЫВОДЫ

1. Измерено общее давление насыщенного пара в системе $KCl - ThCl_4$ методом точек кипения. Данные анализа конденсатов над расплавами можно объяснить лишь предположив, что в пар переходит комплексное соединение, которому по аналогии с $NaZrF_5$ приспан состав $KThCl_5$.

На основании опытных данных приближенно рассчитаны значения констант равновесия диссоциации этого комплекса при температурах

$$(KThCl_5) = (KCl) + (ThCl_4)$$

и вычислены термодинамические характеристики этого равновесия

$$\Delta H_{1280^\circ K}^0 = 49 \pm 3 \text{ ккал/моль}; \Delta S_{1280^\circ K}^0 = 28 \pm 3 \text{ э. е.}$$

2. Обсужден вопрос о характере изменения устойчивости в ряде парообразных форм K_2Cl_2 , $KSrCl_3$, $KLaCl_4$ и $KThCl_5$, т. е. в последовательности первых четырех групп периодической системы, а также подгруппы титана.

Литература

1. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, System N 44, Thorium, 260 (1958).
2. J. R. Ferraro. J. Inorg. Nucl. Chem., 4, 283 (1954).
3. В. М. Ионов, Б. Г. Коршунов, В. В. Королев, И. С. Морозов. Изв. высш. учебн. завед., Цветная металлургия, 3, № 3, 102 (1958).
4. А. В. Новоселова, Ф. Ш. Муратов, Л. П. Решетникова, И. В. Гордеев. Вестн. Московск. ун-та, сер. химия, № 6, 181 (1958).
5. K. A. Sense, R. Stone, J. phys. Chem., 62, 453 (1958).
6. R. F. Porter, E. E. Zeller. J. Chem. phys., 33, N 3, 858 (1960).
7. K. A. Sense, C. A. Alexander, R. E. Bowman, R. V. Filbert. J. phys. Chem., 61, 337 (1957).
8. Л. Н. Сидоров, П. А. Акишин, В. И. Белоусов, В. Б. Шольц. Ж. физ. химии, 38, 146 (1964).
9. И. С. Морозов. Ж. прикл. химии, 33, 1685 (1960).
10. С. М. Cook, W. E. Dunn. J. phys. Chem., 65, 1505 (1961).
11. F. W. Dewing. J. Amer. Chem. Soc., 77, 2639 (1955).
12. А. К. Баев. Диссертация, Ленинград, 1962.
13. Г. И. Новиков, А. К. Баев. Вестн. ЛГУ, № 16, 89 (1962).
14. Г. И. Новиков, Ф. Г. Гаврюченков, Ж. неорган. химии, 10, 1668 (1965).
15. O. C. Dean, T. M. Chandler. Nucl. science and engineering, 2, N 1, 57 (1957).
16. Г. И. Новиков, О. Г. Поляченко. Ж. неорган. химии, 6, 1951 (1961).
17. T. S. Fritz, K. T. Oliver. Analyt. Chem., 30, N 6, 1111 (1958).
18. Л. В. Гурвич и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, М., Изд-во АН СССР, 1962, т. 1, стр. 913; т. 2, стр. 808.
19. W. Fisher, R. Gewehr, H. Wingchen. Z. anorg. Chem., 242, 161 (1939).
20. L. Brewer. Chem. Revs., 61, 425 (1961).
21. Г. И. Новиков, А. Л. Кузьменко. Вестн. ЛГУ, N 16, 143, 165 (1964).
22. Г. И. Новиков, А. К. Баев. Ж. неорган. химии, 9, 1669 (1964).
23. S. Flengeo, T. Ingraham. Canad. J. Chem., 38, 813 (1960).
24. И. С. Морозов, Сун Ин-чжу. Ж. неорган. химии, 4, 2551 (1959).
25. И. С. Морозов, Д. Я. Топтыгин. Ж. неорган. химии, 5, 88 (1960).
26. В. Г. Коршунов, N. W. Gregory. Inorg. Chem., 3, 451 (1964).
27. И. В. Василькова, Н. Д. Зайцева и др. Ж. неорган. химии, 8, 2360 (1963).

Поступила в редакцию
6 июля 1964 г.