

А. Л. КУЗЬМЕНКО, Г. И. НОВИКОВ

ДАВЛЕНИЕ И СОСТАВ ПАРА НАД РАСПЛАВАМИ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

С целью дальнейшего изучения паробразных комплексных хлоридов элементов I и II групп Периодической системы мы получили новые экспериментальные данные по давлению и составу в системах $MCl-M'Cl_2$, где M — Na, K, а M' — Ca, Sr.

Системы $KCl-CaCl_2$ и $KCl-SrCl_2$ уже изучались ранее методом «точки кипения» [1—3], и по этим данным был рассчитан состав паровой фазы с учетом образования комплексных соединений $KCaCl_3$ и $KSrCl_3$. Однако экспериментальный материал этих работ мал (давление измерено всего при двух температурах) и нуждается в уточнении. Учитывая сказанное, а также интересуясь характером изменения свойств паробразных комплексных соединений при переходе от одних щелочных металлов к другим, мы изучили давление и состав пара в системах $NaCl-CaCl_2$ и $NaCl-SrCl_2$ и повторили исследование систем $KCl-CaCl_2$ и $KCl-SrCl_2$.

Эта работа проводилась, как и ранее [1], методом «точки кипения», причем предварительно был определен спектр масс паровой фазы в системе $NaCl-CaCl_2$. Измерения производились на масс-спектрометре типа МИ-1305 из эффузионной камеры при $t=790^\circ C$ и ионизирующем напряжении 70 *ев*. Некоторые результаты измерения приведены в табл. 1 (ионы, относящиеся к формам $NaCl$ и Na_2Cl_2 , не приводятся).

Более тяжелых ионов, чем указанные в табл. 1, не было обнаружено.

Из этих данных следует, что наряду с мономерными и димерными формами простых хлоридов в рассматриваемой системе присутствует также и комплексная форма $NaCaCl_3$. Сравнивая этот результат с известными данными для хлоридов элементов других групп Периодической системы [3], можно предполагать, что аналогичные формы состава 1:1 образуются и в системах с участием хлористого стронция.

Определение брутто-состава пара в виде соотношения $N = \frac{\bar{P}_{M'Cl_2}}{\bar{P}_{MCl}}$

производилось нами из отдельных, значительно больших по весу проб, чем это имело место в опытах по определению давления пара. Анализ остатков после сбора возгонов во всех случаях показал неизменность

Таблица 1

Спектр масс в системе $CaCl_2-NaCl$

Ионы	Относительная интенсивность ионных токов
$CaCl^+$	1
$NaCaCl_2^+$	0,59
$NaCaCl_3^+$	0,47

состава расплава в процессе опыта. Результаты определения давления и брутто-состава пара для всех указанных систем приведены в табл. 2 и 3.

Значение N сохраняет свое постоянство в исследуемом интервале температур (см. табл. 2), и поэтому при определении состава пара в

Таблица 2

Брутто-состав конденсатов

Система NaCl—CaCl ₂		$N_{cp} = 0,106 \pm 0,023$	
$t^{\circ}\text{C}$	N	$t^{\circ}\text{C}$	N
1170	0,136	1130	0,151
1210	0,095	1250	0,073
1223	0,114	1332	0,073
1230	0,101	1180	0,124
1267	0,115	1189	0,073
1267	0,126	1187	0,092
1265	0,115	1206	0,148
1279	0,090	1229	0,073

Система KCl—CaCl ₂		$N_{cp} = 0,080 \pm 0,010$	
$t^{\circ}\text{C}$	N	$t^{\circ}\text{C}$	N
1138	0,076	1239	0,080
1243	0,109	1280	0,080
1245	0,065	1290	0,071
1234	0,083		

Система NaCl—SrCl ₂		$N_{cp} = 0,023 \pm 0,006$	
$t^{\circ}\text{C}$	N	$t^{\circ}\text{C}$	N
1156	0,025	1239	0,030
1160	0,018	1273	0,012
1162	0,033	1300	0,017
1216	0,027	1320	0,023

Система KCl—SrCl ₂		$N_{cp} = 0,042 \pm 0,07$	
$t^{\circ}\text{C}$	N	$t^{\circ}\text{C}$	N
1157	0,057	1269	0,034
1207	0,039	1238	0,029
1222	0,040	1338	0,044
1248	0,036	1344	0,050

Таблица 3

Состав пара над расплавами, содержащими 50 мол. % каждого компонента

Система	Давление пара, атм	Температура, °C							
		1078	1116	1155	1198	1242	1289	1340	1394
KCl—CaCl ₂	Общее 10 ⁻²	1,66	2,34	3,39	4,9	7,08	10,47		
	CaCl ₂ 10 ⁻⁴	1,32	2,54	4,89	9,30	17,8	34,6		
	KCl 10 ⁻²	1,34	1,93	2,81	4,07	5,95	8,85		
	KCaCl ₃ 10 ⁻³	1,32	1,87	2,71	3,91	5,66	8,37		
NaCl—CaCl ₂	Общее 10 ⁻²		1,66	2,39	3,46	5,12	7,4	10,7	
	CaCl ₂ 10 ⁻⁴		2,54	4,89	9,3	17,8	34,6	66,1	
	NaCl 10 ⁻²		1,18	1,75	2,59	3,87	5,7	8,41	
	NaCaCl ₃ 10 ⁻³		1,76	2,54	3,67	5,44	7,85	11,3	
KCl—SrCl ₂	Общее 10 ⁻²			2,82	4,27	6,46	9,77	14,8	22,65
	SrCl ₂ 10 ⁻⁴			1,96	3,50	6,31	10,96	19,9	35,9
	KCl 10 ⁻²			2,46	3,72	5,65	8,58	12,9	19,9
	KSrCl ₃ 10 ⁻³			1,18	1,8	2,72	4,1	6,2	9,52
NaCl—SrCl ₂	Общее 10 ⁻²			2,399	3,71	5,69	8,81	13,18	
	SrCl ₂ 10 ⁻⁴			1,96	3,50	6,31	10,96	19,9	
	NaCl 10 ⁻²			2,02	2,97	4,55	7,22	10,86	
	NaSrCl ₃ 10 ⁻⁴			5,5	8,56	13,1	20,2	30,3	

каждой из систем мы пользовались среднеарифметическим значением N . Следует отметить, что независимость N от температуры имела место и в других аналогичных работах [3].

Таким образом, в паровой фазе каждой из изученных систем присутствуют хлорид щелочного металла и его димер, хлорид щелочноземельного металла и двойное соединение. Их парциальные давления связаны следующими соотношениями:

$$\begin{aligned}
 P_{\text{общ}} &= P_{\text{MCl}} + P_{\text{M}_2\text{Cl}_2} + P_{\text{M}'\text{Cl}_2} + P_{\text{MM}'\text{Cl}_3}; \\
 N &= \frac{P_{\text{M}'\text{Cl}_2} + P_{\text{MM}'\text{Cl}_3}}{P_{\text{MCl}} + 2P_{\text{M}_2\text{Cl}_2} + P_{\text{MM}'\text{Cl}_3}}; \\
 K_p &= \frac{P_{\text{MCl}}^2}{P_{\text{M}_2\text{Cl}_2}},
 \end{aligned} \tag{1}$$

где P_i — парциальные давления отдельных компонентов пара;

K_p — константа диссоциации димеров K_2Cl_2 и Na_2Cl_2 .

Так же как и в предыдущей работе, считаем $P_{\text{M}'\text{Cl}_2} = P_{\text{M}'\text{Cl}_2}^0 \cdot a$ (2), где $P_{\text{M}'\text{Cl}_2}^0$ — давление насыщенного пара чистых CaCl_2 и SrCl_2 соответственно; a — активность соответствующих форм в расплаве.

К сожалению, определение величины активности a представляет серьезные экспериментальные трудности, тем более что в рассматриваемых системах именно CaCl_2 и SrCl_2 наиболее труднолетучи. Это последнее является упрощающим обстоятельством при решении системы уравнений (1), так как позволяет пренебречь давлением пара $\text{M}'\text{Cl}_2$. Однако такое пренебрежение возможно лишь в том случае, если разрыв в значениях давления пара $\text{M}'\text{Cl}_2$ и других форм достаточно велик, т. е. если справедливо соотношение

$$a \ll 1. \tag{3}$$

В этой связи следует вспомнить, что в системах $\text{MCl}-\text{CaCl}_2$ и $\text{MCl}-\text{SrCl}_2$ в кристаллических фазах существуют устойчивые соединения: KCaCl_3 (t пл. 754° конгр.), K_2SrCl_4 (t пл. 597° инконгр.), KSrCl_3 (t пл. 638° инконгр.). При плавлении эти или подобные им соединения (точнее, их комплексные ионы) не только не разрушаются, но даже несколько упрочняются. В силу этого фактическая концентрация MCl_2 в расплаве будет много меньше брутто-концентрации и парциальное давление пара этой формы также резко уменьшится.

Основываясь на таких рассуждениях, а также учитывая большое различие в давлениях пара простых форм (см. табл. 3), мы считаем возможным пренебречь давлениями наименее летучих форм (CaCl_2 и SrCl_2) в общем балансе парциальных давлений. В этом случае система уравнений (1) упрощается, принимая вид:

$$\begin{aligned} P_{\text{общ}} &= P_{\text{MCl}} + P_{\text{M}_2\text{Cl}_2} + P_{\text{MM}'\text{Cl}_3}; \\ N &= \frac{P_{\text{MM}'\text{Cl}_3}}{P_{\text{MCl}} + P_{\text{M}_2\text{Cl}_2} + P_{\text{MM}'\text{Cl}_3}}; \\ K_p &= \frac{P_{\text{MCl}}^2}{P_{\text{M}_2\text{Cl}_2}}. \end{aligned} \quad (4)$$

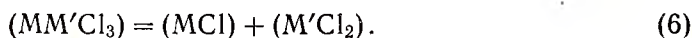
Строгое решение этой системы относительно интересующего нас парциального давления двойного соединения приводит к весьма громоздкому квадратному уравнению, однако, пренебрегая величинами второго порядка малости, получаем соотношение

$$N \cdot P_{\text{общ}} = P_{\text{MM}'\text{Cl}_3},$$

с учетом которого

$$P_{\text{MCl}} = \frac{\sqrt{1 + \frac{4(P_{\text{общ}} - P_{\text{MM}'\text{Cl}_3})}{K}} - 1}{2/K}. \quad (5)$$

Рассчитанные таким образом парциальные давления $P_{\text{MM}'\text{Cl}_3}$ и P_{MCl} приведены в табл. 3. Там же приведены и значения давлений $P_{\text{M}'\text{Cl}_2}^0$ чистых CaCl_2 и SrCl_2 , необходимые для дальнейшего расчета термодинамических характеристик процессов диссоциации по схеме



Значения ΔH^0_T (в ккал/моль) процессов диссоциации двойных соединений по схеме (6) вычислены в каждом случае по соотношению*

$$\Delta H^0_T = \left(\lg \frac{A''}{A'} + \lg \frac{P_{\text{MCl}}^{0''}}{P_{\text{M}'\text{Cl}_2}^{0'}} \right) \cdot 4,575 \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T''} \right), \quad (7)$$

$$\text{где } A' = \frac{P_{\text{MCl}}}{P_{\text{MM}'\text{Cl}_3}}.$$

* Вывод см. в этом сборнике на стр. 29.

Изменение энтропии ΔS^0_T (э. е.) равновесий (6) вычислялось по способу, предложенному нами в предыдущей работе* из соотношения

$$\Delta S^0_T = \Delta S^0_{\text{пост}} - 14,3. \quad (8)$$

Определенные характеристики процессов диссоциации приведены в табл. 4.

Таблица 4

Термодинамические характеристики паровых равновесий

Равновесие	ΔH^0_T , ккал/моль		ΔS^0_T , э. е.		Интервал температур, t° , C
	данные на ст. раб.	данные [2]	данные на ст. раб.	данные [2]	
$(\text{KCaCl}_3) = (\text{KCl}) + (\text{CaCl}_2)$	$65,5 \pm 1,5$	63 ± 3	$31,1 \pm 1,5$	30 ± 2	1100—1300
$(\text{NaCaCl}_3) = (\text{NaCl}) + (\text{CaCl}_2)$	$66,5 \pm 1,5$	—	$30,6 \pm 1,5$	—	1100—1350
$(\text{KSrCl}_3) = (\text{KCl}) + (\text{SrCl}_2)$	$58,0 \pm 1,5$	67 ± 17	$31,9 \pm 1,5$	32 ± 13	1150—1350
$(\text{NaSrCl}_3) = (\text{NaCl}) + (\text{SrCl}_2)$	$58,5 \pm 1,5$	—	$31,4 \pm 1,5$	—	1150—1350

Значения ΔS^0_T рассматриваемых процессов, по нашим последним данным, близки к ранее определенным [2] и сходятся с ними в пределах ± 1 э. е. Значения ΔH^0_T удовлетворительно согласуются в случае KCaCl_3 (расхождение 2,5 ккал/моль) и несколько хуже в случае KSrCl_3 (расхождение 9 ккал/моль). В ряду же Ca—Sr прочность двойных соединений несколько уменьшается, что соответствует ходу энтальпий сублимации хлоридов в ряду $\text{BeCl}_2\text{—BaCl}_2$ [5].

Литература

- [1] С. А. Фрид, О. Г. Поляченко, Г. И. Новиков. ЖНХ, 9, 1017 (1964). [2] Г. И. Новиков, А. Л. Кузьменко. Вестн. ЛГУ, 16, 143 (1964). [3] Г. И. Новиков. Докт. дисс. Л., 1965. [4] Л. В. Гурвич и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. 2, М., 1962. [5] Ф. Г. Гаврюченко, Г. И. Новиков. ЖНХ, 9, 475 (1964).

* См. в этом сборнике на стр. 13—21.