

А. Л. КУЗЬМЕНКО, Г. И. НОВИКОВ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ В ДВОЙНЫХ СИСТЕМАХ ХЛОРИДА НАТРИЯ С ХЛОРИСТЫМ ЦИНКОМ И КАДМИЕМ

Вопрос о комплексных хлоридах, устойчиво существующих в парах при высоких температурах, в настоящее время достаточно широко освещен в литературе [1—3] и др. Однако в отношении хлоридов элементов подгруппы цинка эти данные малочисленны и носят лишь качественный характер. Так, изучая состав пара в системе $KCl-CdCl_2$, авторы [4] установили переход в пар двойного соединения неизвестного состава. Указания на образование паробразного комплексного соединения хлористого цинка в литературе отсутствуют, но можно, исходя из известных данных для систем $MCl-BeCl_2$, $KCl-CaCl_2$, $KCl-SrCl_2$ [5], $NaCl-MgCl_2$, $KCl-MgCl_2$ [6], предположить, что и в системе $MCl-ZnCl_2$ имеет место образование в паре двойного соединения.

Нами были измерены давление и состав пара в системах $NaCl-ZnCl_2$ и $NaCl-CdCl_2$. Первоначально были изучены чистые хлористый цинк и хлористый кадмий, поскольку из литературы известны противоречивые данные о димеризации их в паре. Так, по данным [7], значение димеризации $ZnCl_2$ равно 6,4 ккал/моль, а по данным [6], —40 ккал/моль. Кроме того, при определении состава пара в интересующих нас системах требуется знание степени ассоциации $ZnCl_2$ и $CdCl_2$ в паре, в зависимости от величины которой необходимо считаться или наоборот пренебречь давлением пара димеров в общем балансе.

В качестве исходных реактивов в работе были использованы хлористый натрий, хлористый цинк и хлористый кадмий марки х.ч. Два последних дополнительно высушивались в токе сухого HCl при температуре около 500°C.

Рассмотрим экспериментальные данные, относящиеся к системе $NaCl-ZnCl_2$. Измерение давления насыщенного пара над расплавами хлоридов производилось двумя методами: в тензиметре с кварцевым мембранным нуль-манометром и отчасти методом газового насыщения. Результаты измерения давления пара чистого $ZnCl_2$ в мембранном тензиметре, обработанные методом наименьших квадратов, описываются уравнением

$$\lg P_{\text{м.м}} = 9,6545 - \frac{6785}{T} (700-1004^\circ K),$$

откуда термодинамические характеристики процесса испарения принимают значения:

$$\Delta H^0_T = 31,0 \pm 0,3 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta S^0_T = 31,0 \pm 0,3 \text{ э. е.}$$

Результаты измерения давления пара над расплавами различного состава в системе NaCl—ZnCl_2 описываются уравнениями:

$$64 \text{ мол. \% NaCl } \lg P_{\text{мм}} = 7,680 - \frac{5555}{T} \quad (877-1064^\circ\text{K});$$

$$50 \text{ мол. \% NaCl } \lg P_{\text{мм}} = 7,649 - \frac{6019}{T} \quad (847-1064^\circ\text{K});$$

$$8,1 \text{ мол. \% NaCl } \lg P_{\text{мм}} = 8,850 - \frac{6250}{T} \quad (780-980^\circ\text{K}).$$

Давление пара в системе NaCl—ZnCl_2 над расплавом, содержащим 50 мол. % NaCl , измерялось также методом газового насыщения, причем мы не пользовались экстраполяцией полученных результатов на нулевую скорость, а находили интервал минимальных скоростей, при которых давление насыщенного пара оставалось постоянным. Такими оказались скорости порядка 0,9—2 мл/мин. Количество ZnCl_2 в конденсате определялось трилонометрически, а NaCl — методом пламенной фотометрии.

Вопрос о составе пара чистых ZnCl_2 и CdCl_2 нельзя считать окончательно решенным. Свидетельством тому служат разноречивые данные по степени димеризации насыщенного пара. Как уже отмечалось выше, известные из литературы значения энтальпии димеризации ZnCl_2 различаются более чем в 6 раз, для диссоциации Cd_2Cl_4 приводится величина 2,8 ккал/моль [10].

Результаты нашей работы по определению плотности пара в тензиметре с мембранным нуль-манометром показали, что пар ZnCl_2 и CdCl_2 состоит в основном из мономерных молекул. Относительная неточность комбинации этих двух методов не позволяла сделать более определенного заключения. Поэтому мы произвели масс-спектрометрический анализ пара ZnCl_2 на масс-спектрометре МИ-1305 со счетчиком ионов СИ-01. Анализ показал наличие примерно 0,01% молекул димера Zn_2Cl_4 .

Исходя из этих данных, мы пришли к заключению, что парциальным давлением димеров Zn_2Cl_4 и Cd_2Cl_4 при изучении систем NaCl—ZnCl_2 и NaCl—CdCl_2 можно пренебречь.

Перейдем к рассмотрению наших данных, полученных при изучении системы NaCl—ZnCl_2 . Тензиметрическому исследованию предшествовало качественное масс-спектрометрическое определение состава пара, которое дало возможность установить наличие молекул двойного соединения NaZnCl_3 , хотя и в небольшом количестве. Учитывая это и стремясь определить молекулярный состав насыщенного пара в системе NaCl—ZnCl_2 , мы установили так называемый брутто-состав пара по данным анализа конденсатов, взятых при различных температурах над расплавом, содержащим 50 мол. % ZnCl_2 . Эти данные в виде соотношения

$$N = \frac{\bar{n}_{\text{NaCl}}}{\bar{n}_{\text{ZnCl}_2}} = \frac{\bar{P}_{\text{NaCl}}}{\bar{P}_{\text{ZnCl}_2}} \quad (1)$$

приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения N для системы NaCl—ZnCl_2

$T, ^\circ\text{K}$	822	850	850	850	851	893	900	900	910	910	Среднее значение
$N \cdot 10^3$	2	2	5	2	3	2	1	2	1	2	$2 \pm 0,5$

Отсутствие «хода» значений N находится в согласии со всеми ранее полученными для аналогичных систем данными [1—3].

Полученные экспериментальные значения общего давления (табл. 1) и брутто-состава пара (табл. 2) для системы NaCl—ZnCl_2 можно записать через парциальные давления отдельных составляющих пара:

$$P_{\text{общ}} = P_{\text{NaCl}} + P_{\text{Na}_2\text{Cl}_2} + P_{\text{ZnCl}_2} + P_{\text{Zn}_2\text{Cl}_4} + P_{\text{NaZnCl}_3}; \quad (2)$$

$$N = \frac{P_{\text{NaCl}} + 2P_{\text{Na}_2\text{Cl}_2} + P_{\text{NaZnCl}_3}}{P_{\text{ZnCl}_2} + 2P_{\text{Zn}_2\text{Cl}_4} + P_{\text{NaZnCl}_3}} \quad (3)$$

или, пренебрегая наиболее малыми из слагаемых:

$$P_{\text{общ}} = P_{\text{ZnCl}_2} + P_{\text{NaZnCl}_3}; \quad (4)$$

$$N = \frac{P_{\text{NaZnCl}_3}}{P_{\text{ZnCl}_2} + P_{\text{NaZnCl}_3}} \quad (5)$$

Этими последними формулами (4), (5) мы и воспользуемся для расчета P_{ZnCl_2} и P_{NaZnCl_3} . Однако расчет этих величин еще не позволяет найти значения констант равновесия процесса:

$$(\text{NaZnCl}_3) = (\text{NaCl}) + (\text{ZnCl}_2) \quad (6)$$

и его термодинамические характеристики, поскольку неизвестны значения P_{NaCl} и отсутствует третье независимое уравнение, содержащее эту величину.

Трудность подобного рода является общей для большинства работ, посвященных изучению парофазного комплексобразования, поэтому мы остановимся на этом вопросе несколько подробнее.

Все предыдущие работы можно разделить на три категории.

1. В работах первой категории тщательно прорабатываются зависимости $P_{\text{общ}} = f(x)$ и $N = f(x)$, где x — брутто-состав расплава. Используя производные этих уравнений, а также уравнение Дюгема-Маргулеса, удается получить искомое независимое третье уравнение, имеющее обычно очень сложный вид. Не останавливаясь на достоинствах и недостатках этого способа, отметим, что он совершенно не пригоден для случаев, когда один из партнеров системы весьма труднолетуч и его давление пренебрежимо мало по сравнению с другими. Следовательно, в нашем случае этот способ не пригоден.

2. В работах второй категории давление пара труднолетучего простого партнера вычисляется приближенно по закону Рауля или с эмпирическим учетом отклонения от него. Этот прием не имеет под собой

никакого теоретического обоснования, что существенно сказывается на добротности результатов.

3. В немногочисленных работах третьей категории используется в хорошем оформлении масс-спектрометрический метод, позволяющий с достаточной надежностью определить соотношение парциальных давлений форм (точнее, ионных токов). Эти исследования не дают надежных значений энтропии изученных процессов, хотя этот метод весьма перспективен и будущее, по-видимому, за ним.

Мы решили воспользоваться приемом, суть которого заключается в следующем.

Предположим, что при двух температурах T' и T'' значения ΔH^0_T и ΔS^0_T остаются практически неизменными. Тогда для этого интервала в отношении равновесия (6) можно записать

$$\frac{\Delta H^0_T}{R} \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T''} \right) = \ln K'' - \ln K', \quad (7)$$

где R — газовая постоянная; K — константа равновесия, равная $\frac{P_{\text{NaCl}} \cdot P_{\text{M}'\text{Cl}_2}}{P_{\text{NaM}'\text{Cl}_2}}$.

В выражении для константы сделали подстановку

$$P_{\text{NaCl}} = P^0_{\text{NaCl}} \cdot a, \quad (8)$$

где a — активность NaCl в расплаве солей.

Подставив формулу (8) в выражение для константы равновесия, получаем

$$K_p = \frac{P^0_{\text{NaCl}} \cdot P_{\text{ZnCl}_2}}{P_{\text{NaZnCl}_2}} \cdot a = A \cdot P^0_{\text{NaCl}} \cdot a. \quad (9)$$

Тогда уравнение (7) примет вид

$$\frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T''} \right) = \ln \frac{A''}{A'} + \ln \frac{P^{0''}_{\text{NaCl}}}{P^{0'}_{\text{NaCl}}} + \ln \frac{a''}{a'}. \quad (10)$$

По-видимому, можно предположить, что величина a в сравнительно небольшом интервале температур остается практически постоянной*, т. е. $a' = a''$, и тогда имеем

$$\Delta H^0_T = \frac{\left[\lg \frac{A''}{A'} + \lg \frac{P^{0''}_{\text{NaCl}}}{P^{0'}_{\text{NaCl}}} \right] \cdot 4,575 \cdot T' \cdot T''}{T'' - T'} \quad (11)$$

где A — определяется совместным решением (4) и (5); P^0_{NaCl} находится из таблиц насыщенного пара чистой NaCl.

Уравнение (11) дает возможность рассчитать значение ΔH^0_T равновесия (6), используя величины парциальных давлений, приведенные в табл. 2.

* Этот случай соответствует образованию атермального неидеального раствора. ΔH^0 -образования которого равна 0.

Таблица 2

Состав пара в системе NaCl—ZnCl_2 (давление, мм рт. ст.)

$T, ^\circ\text{K}$	P_{ZnCl_2}	$P_{\text{NaZnCl}_3} \times 10^2$	P^0_{NaCl}
847	13,9	2,78	$4,03 \cdot 10^{-4}$
877	22,8	4,56	$1,1 \cdot 10^{-3}$
909	38,0	7,6	$3,3 \cdot 10^{-3}$
943	63,8	12,7	$0,9 \cdot 10^{-2}$
980	104,0	20,8	$2,63 \cdot 10^{-2}$
1020	169,8	33,8	$7,1 \cdot 10^{-2}$
1064	275,0	55,0	$1,9 \cdot 10^{-1}$

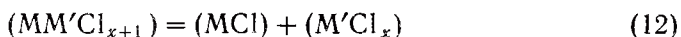
Перейдем к рассмотрению величины ΔS^0_T равновесия (6). Как известно из литературы, для ранее изученных родственных процессов, подобных (6), величина ΔS^0_T составляет примерно 30—35 э. е. Более точное значение величины энтропии можно получить, используя методы статистической термодинамики. Однако для молекул NaZnCl_3 и NaCdCl_3 такой расчет в настоящее время затруднителен из-за отсутствия данных по частотам колебаний и структуре молекул в паре. Поэтому мы воспользовались сравнительным методом расчета энтропии.

В основу этого расчета положена замеченная нами закономерность, которая заключается в том, что изменение колебательно-вращательной составляющей энтропии в процессе диссоциации родственных комплексных (а также димерных) молекул является в первом приближении величиной постоянной (см. табл. 4).

Как известно, энтропия любого соединения в паровой фазе может быть представлена суммой отдельных составляющих

$$S = S_{\text{пост}} + S_{\text{колеб}} + S_{\text{вращ}} + S_{\text{элек.}}$$

Поэтому для процесса диссоциации комплексного соединения



можно записать

$$\Delta S^0 = \Delta S^0_{\text{пост}} + \Delta S^0_{\text{кол. вращ}}$$

Значение $\Delta S^0_{\text{пост}}$ вычислено нами по уравнению Закура — Тетроде, которое в этом случае принимает вид

$$\Delta S^0_{\text{пост}} = \frac{5}{2}R \ln T + \frac{3}{2}R \ln \frac{M_1 \cdot M_2}{M_3} - 2,313,$$

где M_1, M_2, M_3 — молекулярные веса $\text{MCl}, \text{M}'\text{Cl}_x$ и $\text{MM}'\text{Cl}_{x+1}$. Значения $\Delta S^0_{\text{пост}}$ и ΔS^0_T для процессов диссоциации комплексных и димерных молекул приведены в табл. 3,

Таблица 3

Экспериментальные и вычисленные значения энтропии для некоторых димерных и комплексных хлоридов

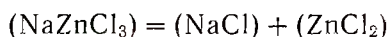
Соединения	T, °K	$\Delta S^0_{\text{эксп}}$	$\Delta S^0_{\text{пост}}$	$\Delta S^0_{\text{кол. вр}}$	Соединения	T, °K	$\Delta S^0_{\text{эксп}}$	$\Delta S^0_{\text{пост}}$	$\Delta S^0_{\text{кол. вр}}$
NaAlCl ₄	970	28,9	42,93	14,0	Na ₂ Cl ₂	1000	29,0	42,05	13,0
NaNdCl ₄	1500	33,8	45,58	11,8	K ₂ Cl ₂	1000	28,4	42,9	14,5
CsNdCl ₄	1400	31,0	47,53	16,5	Rb ₂ Cl ₂	1000	28,1	44,3	16,2
NaErCl ₄	1400	33,6	45,34	11,7	Cs ₂ Cl ₂	1000	28,0	45,3	17,3
KErCl ₄	1350	31,8	45,61	13,8	Fe ₂ Cl ₆	850	29,8	44,3	14,5
CsErCl ₄	1400	30,8	47,54	16,7	Fe ₂ Cl ₄	640	26,0	42,2	16,2
NaFeCl ₄	970	28,9	43,10	14,2	Mg ₂ Cl ₄	919	29,9	43,1	13,2
					La ₂ Cl ₆	670	32,6	43,3	10,8

Среднее значение $\Delta S^0_{\text{кол. вр}} = 14,3 \pm 1,5$ э. е.

Используя среднюю величину $\Delta S^0_{\text{кол. вр}}$, можно оценить энтропию диссоциации

$$\Delta S^0 = \Delta S^0_{\text{пост}} - 14,3.$$

Вычисленное значение ΔS^0 для процесса



приведено в табл. 3.

Перейдем теперь к рассмотрению экспериментальных данных по системе NaCl—CdCl₂.

Результаты измерения давления пара чистого CdCl₂, обработанные по методу наименьших квадратов, описываются уравнением

$$\lg P_{\text{MM}} = 9,116 - \frac{7537}{T} \quad (880-1100^\circ\text{K}),$$

откуда термодинамические характеристики процесса испарения принимают значения:

$$\Delta H^0_T = 34,5 \pm 0,5 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta S^0_T = 28,5 \pm 0,5 \text{ э. е.}$$

Давление пара над расплавами различных составов описывается уравнениями:

$$50 \text{ мол. \% NaCl } \lg P_{\text{MM}} = 9,01 - \frac{8130}{T} \quad (900-1130^\circ\text{K}),$$

$$44 \text{ мол. \% NaCl } \lg P_{\text{MM}} = 8,94 - \frac{7860}{T} \quad (900-1100^\circ\text{K}).$$

Помимо давления пара, в рассматриваемой системе определялся брутто-состав пара по данным анализа конденсатов, полученных при различных температурах. В качестве количественной характеристики брутто-состава пара, как и для системы $\text{NaCl}-\text{ZnCl}_2$ мы выбирали величину

$$N = \frac{\bar{P}_{\text{NaCl}}}{\bar{P}_{\text{CdCl}_2}}$$

Значения N при различных температурах приведены в табл. 4.

Таблица 4

Брутто-состав пара в системе $\text{NaCl}-\text{CdCl}_2$ над расплавом, содержащим 50 мол. % NaCl

$T, ^\circ\text{K}$	N	$T, ^\circ\text{K}$	N	$T, ^\circ\text{K}$	N
893	0,012	833	0,007	967	0,012
921	0,017	900	0,007	958	0,014
915	0,007	823	0,005	958	0,012
925	0,009	967	0,013	953	0,015
851	0,009	967	0,010	900	0,018

В рассматриваемом интервале температур систематического изменения значений N не наблюдается, поэтому для дальнейших расчетов мы использовали среднearифметическое значение, равное $0,011 \pm 0,003$.

Это значение и данные по общему давлению пара принципиально позволяют рассчитать его молекулярный состав по методу, изложенному выше, если известны молекулярные формы соединений в парах.

Учитывая относительную летучесть NaCl и CdCl_2 и сопоставляя их с величиной N , мы сделали заключение, подтверждающее мнение авторов [4] о наличии в паре двойного соединения. По аналогии с рассмотренной выше системой $\text{NaCl}-\text{ZnCl}_2$, в которой масс-спектрометрически установлена парообразная форма NaZnCl_3 , можно предположить, что и над расплавом $\text{NaCl}+\text{CdCl}_2$ пар содержит соединение формы NaCdCl_3 .

Соотношение значений давления пара простых форм NaCl и CdCl_2 такое, что при нахождении парциальных давлений индивидуальных форм в паре следует воспользоваться рядом упрощающих обстоятельств, подобно тому, как это имело место для системы $\text{NaCl}-\text{ZnCl}_2$, т. е.

$$P_{\text{общ}} = P_{\text{CdCl}_2} + P_{\text{NaCdCl}_3}; \quad (13)$$

$$N = \frac{P_{\text{NaCdCl}_3}}{P_{\text{CdCl}_2} + P_{\text{NaCdCl}_3}}. \quad (14)$$

Используя соотношения (13) и (14), мы рассчитали парциальные давления CdCl_2 и NaCdCl_3 , которые приведены в табл. 5.

Таблица 5

Парциальные давления в системе NaCl—CdCl₂

(в мм рт. ст.)

<i>T</i> , °K	961	1000	1042	1087	1136
<i>P</i> _{CdCl₂}	3,6	7,6	16,2	33,9	72,4
<i>P</i> _{NaCdCl₃} · 10 ²	3,96	8,36	17,8	37,3	79,6
<i>P</i> ⁰ _{NaCl} · 10 ²	1,53	4,36	11,6	31,7	83,6

Нижняя строка таблицы — значения *P*⁰_{NaCl}, необходимые для расчета ΔH^0_T диссоциации (NaCdCl₃) = (NaCl) + (CdCl₂) по формуле (11).

По этим данным и уравнению (11) было вычислено значение ΔH^0_T процесса (NaCdCl₃) = (NaCl) + (CdCl₂) (15). Энтропия процесса (15) была оценена по способу, изложенному выше.

Вычисленные таким образом значения ΔH^0_T и ΔS^0_T приведены в табл. 6.

Таблица 6

Термодинамические характеристики диссоциации паробразных комплексных хлоридов

Равновесие	ΔH^0_T , ккал/моль	ΔS^0_T , э. е.	Интервал температур, °K
(NaZnCl ₃) = (NaCl) + (ZnCl ₂)	51,0 ± 1,5	28,4 ± 1,5	850—1050
(NaCdCl ₃) = (NaCl) + (CdCl ₂)	49,5 ± 1,5	29,3 ± 1,5	900—1130

Выводы

1. С помощью методов «точек кипения», газового насыщения, а также тензиметра с кварцевым мембранным нуль-манометром полученные данные по давлению и брутто-составу насыщенного пара в системах NaCl—ZnCl₂ (850—1060°K) и NaCl—CdCl₂ (960—1140°K).

2. Предложены методы расчета ΔH^0 и оценки ΔS^0 процессов диссоциации паробразных комплексных хлоридов, в основе которых лежат допущения об атермальной природе расплавов и о постоянстве разности внутримолекулярных составляющих энтропии комплексного соединения и продуктов его распада — простых форм.

3. По экспериментальным данным и упомянутым выше способам расчета и оценок вычислены значения ΔH и ΔS процессов:

$$\begin{aligned}
 (\text{NaZnCl}_3) &= (\text{NaCl}) + (\text{ZnCl}_2) & \Delta H^0_{950^\circ\text{K}} &= 51,0 \pm 1,5 \text{ ккал/моль;} \\
 & & \Delta S^0_{950^\circ\text{K}} &= 28,4 \pm 1,5 \text{ э. е.} \\
 (\text{NaCdCl}_3) &= (\text{NaCl}) + (\text{CdCl}_2) & \Delta H^0_{1050^\circ\text{K}} &= 45,5 \pm 1,5 \text{ ккал/моль;} \\
 & & \Delta S^0_{1050^\circ\text{K}} &= 29,3 \pm 1,5 \text{ э. е.}
 \end{aligned}$$

Литература

- [1] Г. И. Новиков, Ф. Г. Гаврюченков. Усп. хим. **36**, 399, 1967. [2] Г. И. Новиков. Автореф. докт. дисс. Л., 1965. [3] Г. И. Новиков. В сб.: Проблемы современной химии координационных соединений. Вып. 3. Л., 1966. [4] I. Vargon, H. Bloom. Trans. Farad. Soc., **55**, 1792 (1959). [5] Г. И. Новиков, А. Л. Кузьменко. Вестн. ЛГУ, **16**, 143 (1964). [6] Б. Н. Кушкин. Автореф. канд. дисс. Свердловск, 1966. [7] T. A. Allen. J. Chem. Phys., **26**, 1645 (1957). [8] P. S. Keneshea, D. Cubicciotti. J. Chem. Phys., **40**, 1778 (1964). [9] Г. И. Новиков, О. Г. Поляченко. ЖНХ, **6**, 1951 (1961). [10] В. Н. Веденеев, Л. В. Гурвич и др. Справочник «Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону». М., 1962.