

В. Д. ТОЛМАЧЕВА, Г. И. НОВИКОВ

ДАВЛЕНИЕ И СОСТАВ ПАРА В СИСТЕМАХ

MCl — YCl₃ (M — Na, K, Rb)

Изучению вопроса комплексообразования в парах хлоридов щелочных и редкоземельных металлов посвящено большое число работ [1, 2, 3, 4, 5, 6]. Однако и сейчас недостает данных по ряду систем и остаются неясными многие вопросы парофазного комплексообразования. С целью частичного восполнения этого пробела нами предпринята работа по изучению давления и состава пара в еще не исследованных системах NaCl—YCl₃, KCl—YCl₃, RbCl—YCl₃.

В качестве исходных веществ для работы были взяты хлориды щелочных металлов (Na, K, Rb) квалификации х. ч., предварительно проплавленные в вакууме. Хлорид иттрия получался из оксалата путем хлорирования последнего смесью паров CCl₄ и Cl₂ [7].

Известно [8—9], что пар над расплавом смесей хлоридов щелочных и редкоземельных элементов содержит двойные соединения состава MLnCl₄ (где M — Na, K, Cs, а Ln — La, Ce, Pr, Nd, Er). Предполагая, что и в парах интересующих нас систем имеет место комплексообразование, мы провели масс-спектрометрическое изучение состава пара над расплавом NaCl и YCl₃, взятых в соотношении 1:1. Данные о приборе и подробности масс-спектрометрического исследования описаны ранее в [2, 9]. Было установлено, что в ионном пучке присутствуют ионы NaYCl₃⁺ с относительной интенсивностью

$$\frac{I_{\text{Na YCl}_3^+}}{I_{\text{YCl}_3^+}} = 2,5^*$$

что не только указывает на существование такого соединения в паре, но и свидетельствует о достаточно высокой концентрации его. Наличие комплексной формы NaYCl₄ в газовой фазе системы YCl₃ — NaCl позволяет предположить образование аналогичных соединений и в других интересующих нас системах KCl — YCl₃ и RbCl — YCl₃.

Для определения устойчивости и летучести комплексных соединений в системах NaCl — YCl₃, KCl — YCl₃, RbCl — YCl₃ необходимо было получить данные по давлению и брутто-составу насыщенного пара над расплавами указанных хлоридов.

Давление насыщенного пара было измерено с помощью метода точек кипения [10] как над чистыми хлоридами, так и над расплавами, содержащими 25, 50 и 75 мол. % YCl₃ в температурном интервале 1000—1350° С. Экспериментальные данные представлены в табл. 1, 2 и 3.

Из таблиц видно, что данные для давлений насыщенных паров, от-

* Масс-спектр паров получен на приборе МИ-1305 при температуре 650°С и ионизирующем напряжении 47 эк.

Таблица 1

Давление насыщенного пара в системе
 YCl_3-RbCl

27 мол. % YCl_3		50 мол. % YCl_3		74 мол. % YCl_3	
$t, ^\circ\text{C}$	P , мм рт. ст.	$t, ^\circ\text{C}$	P , мм рт. ст.	$t, ^\circ\text{C}$	P , мм рт. ст.
993	6,6	1038	12,9	1034	6,8
1037	11,4	1046	11,3	1071	10,0
1110	29,4	1088	21,3	1113	20,4
1112	29,9	1087	25,4	1135	23,8
1183	71,6	1098	24,4	1139	27,9
1185	79,7	1124	39,1	1143	31,8
1194	78,6	1143	42,7	1171	40,5
1246	152,0	1146	45,7	1175	39,5
1290	211,0	1197	83,5	1180	44,0
1295	224,0	1202	91,5	1220	75,3
1301	216,0	1204	88,3	1245	101,0
1311	252,0	1237	144,0	1254	120,0
		1241	130,0	1295	185,0
		1250	154,0	1316	235,0
		1300	239,0		

Таблица 2

Давление насыщенного пара в системе YCl_3-KCl

47 мол. % YCl_3		23 мол. % YCl_3	
$t, ^\circ\text{C}$	P , мм рт. ст.	$t, ^\circ\text{C}$	P , мм рт. ст.
1056	11,5	1047	9,8
1072	17,0	1095	17,8
1095	19,3	1147	37,2
1109	20,9	1178	55,0
1147	41,7	1222	85,0
1152	40,7	1233	118,0
1192	67,6	1277	148,0
1222	89,0	1337	263,0
1237	98,0		
1251	107,0		
1258	132,0		
1290	170,0		
1322	275,0		

Таблица 3

Давление насыщенного пара в системе YCl_3-NaCl

25 мол. % YCl_3		45 мол. % YCl_3		70 мол. % YCl_3	
$t, ^\circ\text{C}$	P , мм рт. ст.	$t, ^\circ\text{C}$	P , мм рт. ст.	$t, ^\circ\text{C}$	P , мм рт. ст.
1043	8,7	1055	9,8	1039	7,1
1073	11,8	1097	14,8	1087	12,6
1116	20,0	1122	22,9	1125	21,4
1149	31,6	1177	47,9	1177	43,7
1202	57,5	1231	84,0	1222	69,0
1236	85,0	1290	141,0	1282	135,0

вечающих молярным составам 50 и 75% MCl , близки или совпадают. Характер полученных результатов таков, что на изотермах давлений должен появиться невысокий максимум. Следует отметить, что аналогичную картину наблюдали и другие авторы при изучении системы $\text{NaCl} - \text{ErCl}_3$ [5], тогда как в исследованной нами системе $\text{NaCl} - \text{LaCl}_3$ [6] давление насыщенного пара монотонно повышалось с увеличением содержания в расплаве легколетучего компонента. Некоторые изотермы упомянутых систем приведены на рис. 1.

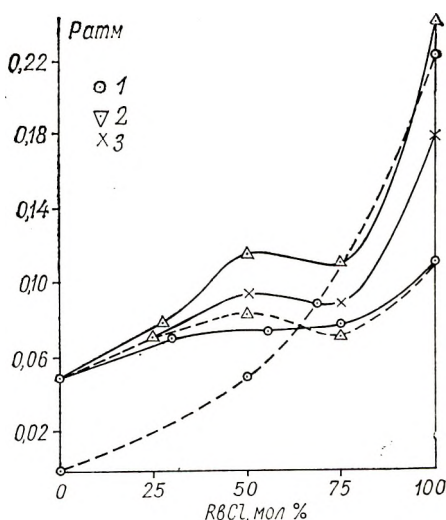


Рис. 1. Изотермы давления насыщенного пара в системах ($T = 1200^\circ\text{C}$):

1 — $\text{YCl}_3 - \text{NaCl}$; 2 — $\text{YCl}_3 - \text{KCl}$, $\text{YCl}_3 - \text{RbCl}$; 3 — $\text{ErCl}_3 - \text{NaCl}$.

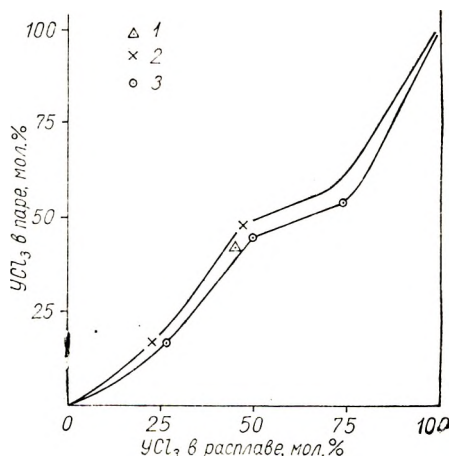


Рис. 2. Зависимость мольной доли YCl_3 в парах от мольной доли этого компонента в расплаве:

1 — $\text{YCl}_3 - \text{NaCl}$; 2 — $\text{YCl}_3 - \text{KCl}$; 3 — $\text{YCl}_3 - \text{RbCl}$.

Сходство изотерм для систем $\text{YCl}_3 - \text{MCl}$ и $\text{ErCl}_3 - \text{NaCl}$ на рис. 1 можно объяснить очень небольшой разницей в летучести YCl_3 и ErCl_3 .

Исследование брутто-состава проводилось тем же способом, что и для системы $\text{LaCl}_3 - \text{NaCl}$ [6]. Результаты представлены в табл. 4 и 5 в виде отношения

$$N = \frac{n_{\text{YCl}_3}}{n_{\text{MCl}}(\text{Na, K, Rb})},$$

где n — число брутто-молей соответствующих форм в конденсате. Величина N в пределах ошибки опыта, как и следовало ожидать [8], не меняется, поэтому при расчете парциальных давлений мы использовали средние значения N .

На рис. 2 представлена зависимость молярного брутто-состава пара от брутто-состава расплава для систем $\text{YCl}_3 - \text{RbCl}$, $\text{YCl}_3 - \text{KCl}$, $\text{YCl}_3 - \text{NaCl}$. На приведенном графике наблюдается не монотонное изменение брутто-состава насыщенного пара, а излом на составе 50 мол. %. Это указывает на взаимодействие в расплаве и согласуется с установленным фактом образования в парах соединения MYCl_4 . Интересно, что разница в форме кривых на рис. 2 для всех трех систем невелика. Поэтому можно предположить, что для приближенных термодинамических расчетов в

не изученных еще системах $\text{YCl}_3\text{—Li(Cs)Cl}$ можно использовать данные изученных нами брутто-составов.

С целью подтвердить вывод, полученный при масс-спектроскопическом исследовании методом, принятым до эпохи масс-спектрометрии, нами был проведен расчет брутто-парциальных давлений YCl_3 , RbCl , Rb_2Cl_2

Таблица 4

Значения величины N в системе $\text{YCl}_3\text{—RbCl}$

27 мол. % YCl_3		50 мол. %		74 мол. %	
$T, ^\circ\text{C}$	N	$T, ^\circ\text{C}$	N	$T, ^\circ\text{C}$	N
1095	0,19	1088	0,76	1095	1,19
1112	0,19;0,24;0,21	1098	0,75;0,91	1113	1,11
1120	0,17;0,18;0,23	1109	0,84	1172	1,16
1182	0,23;0,18	1131	0,72	1221	1,17
1200	0,23	1138	0,78	1254	1,26
1220	0,22;0,25	1148	0,82		
1295	0,27;0,18	1201	0,83		
		1202	0,99		
		1204	0,70		

$$N_{\text{cp}} = 21 \pm 0,03$$

$$N_{\text{cp}} = 0,82 \pm 0,06$$

$$N_{\text{cp}} = 1,18 \pm 0,04$$

в системе $\text{YCl}_3\text{—RbCl}$ (т. е. без учета комплексной формы) над расплавами, содержащими 27,50 и 74 мол. % YCl_3 при температурах 1150, 1200 и 1250° С.

Таким образом, на основе анализа кривых брутто-парциальных давлений в системах RbF—ZrF_4 , LiF_4 и NaF—ZrF_4 [13] был сделан вывод о наличии в парах комплексных соединений.

Таблица 5

Значения величины N в системах $\text{YCl}_3\text{—KCl}$, $\text{YCl}_3\text{—NaCl}$

$\text{YCl}_3\text{—KCl}$				$\text{YCl}_3\text{—NaCl}$	
47 мол. % YCl_3		23 мол. % YCl_3		45 мол. % YCl_3	
$T, ^\circ\text{C}$	N	$T, ^\circ\text{C}$	N	$T, ^\circ\text{C}$	N
953	0,86	1183	0,27	1046	0,75
1092	0,99	1252	0,18	1211	0,74
1145	0,93	1330	0,18	1262	0,69
1195	0,97	1337	0,20	1350	0,63
1242	0,85				

$$N_{\text{cp}} = 0,92 \pm 0,05$$

$$N_{\text{cp}} = 0,21 \pm 0,03$$

$$N_{\text{cp}} = 0,68 \pm 0,05$$

Расчет брутто-парциальных давлений проводился нами по уравнению

$$P_{\text{RbCl}} = \frac{-(1+N) \pm \sqrt{(1+N)^2 + 4 \frac{1+N}{k_{\text{дим}}} \cdot P_{\text{общ}}}}{2 \frac{1+N}{k_{\text{дим}}}},$$

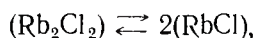
которое было получено решением системы уравнений:

$$P_{\text{общ}} = P_{\text{RbCl}} + P_{\text{Rb}_2\text{Cl}_2} + P_{\text{YCl}_3};$$

$$N = \frac{P_{\text{YCl}_3}}{P_{\text{RbCl}_2} + P_{\text{Rb}_2\text{Cl}_2}};$$

$$K_{\text{днм}} = \frac{P_{\text{RbCl}}}{P_{\text{Rb}_2\text{Cl}_2}},$$

где $P_{\text{общ}}$ — общее давление паров над расплавом; N — брутто-состав пара; $K_{\text{днм}}$ — константа равновесия процесса



рассчитанная по данным работы [12].

Таблица 6

Брутто-парциальные давления в системе
 $\text{YCl}_3 - \text{RbCl}$ 50 мол. % смесь, атм.

Давление над расплавом	T, °C		
	1150	1200	1250

Общее
RbCl P_1
Rb₂Cl₂ P_2
YCl₃ P_3^*
YCl₃ P_0^*
RbCl P_0^{**}

27 мол. %

Общее
RbCl
Rb₂Cl₂
YCl₃

74 мол. %

Общее
RbCl
Rb₂Cl₂
YCl₃

* Давление насыщенных паров над чистым YCl₃.

** Давление насыщенных паров над чистым RbCl [14].

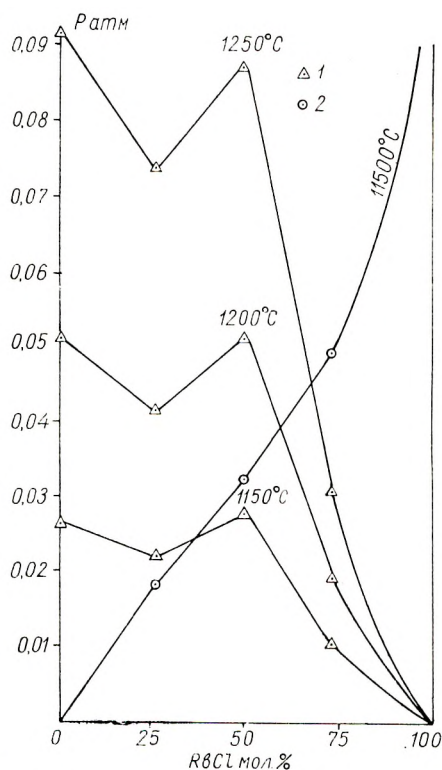


Рис. 3. Зависимость парциальных давлений YCl₃ и RbCl от состава расплава: 1—YCl₃; 2—RbCl.

Результаты расчета представлены в табл. 6 и графически в виде изотерм на рис. 3, одна из которых имеет два экстремума.

Подобный вид изотерм может быть объяснен только тем, что в расплаве образуется очень прочное двойное соединение. В результате систему MCl — YCl₃ следует рассматривать как две независимые бинарные

ные системы $MCl-(MCl)_x(YCl_3)_y$ и $(MCl)_x(YCl_3)_y-YCl_3$, каждая из которых удовлетворительно подчиняется общезвестным термодинамическим закономерностям.

Следует отметить, что подобные явления наблюдались и ранее при изучении таких систем, как $MCl-ReCl_2$ [8, 15], $MF-ZrF_4$ [8, 16, 17] и других.

Полученные нами количественные данные по давлению и брутто-составу пара в рассматриваемых системах положены в основу расчета парциальных давлений всех форм, включая комплексную, а также соответствующих термодинамических характеристик.

Результаты этих расчетов излагаются в следующем сообщении.

Л и т е р а т у р а

- [1] Г. И. Новиков, А. К. Баев. Вестн. ЛГУ, 16, 89 (1962). [2] Г. А. Семенов, Ф. Г. Гаврюченков. ЖНХ, 9, 224 (1964). [3] Г. И. Новиков, А. К. Баев. ЖНХ, 9, 1672 (1964). [4] Г. И. Новиков, Ф. Г. Гаврюченков. ЖНХ, 10, 1668 (1965). [5] Г. И. Новиков, Ф. Г. Гаврюченков. ЖНХ, 10, 2706 (1965). [6] Г. И. Новиков, В. Д. Толмачева. ЖНХ, 10, 2712 (1965). [7] Г. И. Новиков, В. Д. Толмачева. ЖНХ, 38, 1160 (1965). [8] Г. И. Новиков. Докт. дисс. Л., 1965. [9] Ф. Г. Гаврюченков, Г. И. Новиков. Вестн. ЛГУ, 4, 106 (1966). [10] Г. И. Новиков, О. Г. Поляченко. ЖНХ, 6, 1951 (1961). [11] Б. Г. Коришунов, Д. В. Дробот. ЖНХ, 9, 222 (1964). [12] S. Dutz, W. Smith, E. Taylor. J. Chem. Phys., 34, 558 (1961). [13] K. Sense, R. Stone. J. Phys. Chem., 62, 1411 (1958). [14] Handbook of Chemistry and Physics, 37 ed. (1955—1956). [15] Н. Н. Шейко, В. Г. Фещенко. Укр. хим. ж., 28, 478 (1962). [16] Л. Н. Сидоров, П. А. Акишин. ДАН СССР, 151, 6, 136 (1963). [17] K. Sense, C. Alexander, R. Boumann, R. Filbert. J. Phys. Chem., 61, 337 (1957).