

А. К. БАЕВ, В. П. ЛУКАШЕВ, С. Е. ОРЕХОВА

ТЕНЗИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ ХЛОРИД НИКЕЛЯ — ХЛОРИСТЫЙ КАЛИЙ

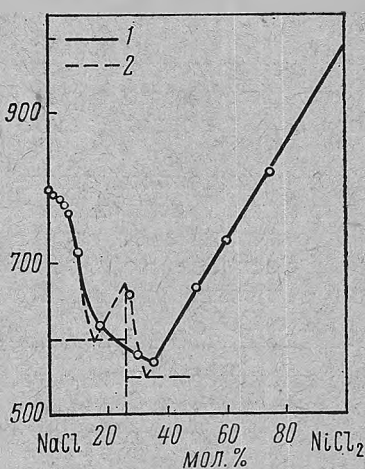
Изучению двойных систем галогенидов элементов первой вставной декады с галогенидами щелочных металлов посвящено сравнительно большое число работ [1—3], в которых установлено взаимодействие в твердом, расплавленном и парообразном состояниях. Однако системы с галогенидом двухвалентного металла значительно менее изучены, чем системы с галогенидом трехвалентного металла, хотя данные по этим системам также необходимы как в практическом, так и в теоретическом отношении.

В этой связи мы предприняли попытку изучения системы $\text{NiCl}_2\text{—KCl}$.

Сведения по этой системе в литературе ограничиваются указанием на устойчивое существование в масс-спектре иона KNiCl_2^+ , образование которого связано с присутствием в парах комплексной молекулы KNiCl_3 [4]. Чтобы выяснить возможность взаимодействия в кристаллическом состоянии и особенности взаимодействия у хлоридов Fe, Co и Ni, рассмотрим диаграммы плавкости дигалидов элементов подгруппы железа с галогенидами щелочных металлов. Согласно данным [5], система $\text{NiCl}_2\text{—NaCl}$ относится к системам с простой эвтектикой (рис. 1). В двойной системе CsCl—NiCl_2 [6] имеет место образование соединений Cs_3NiCl_5 и CsNiCl_3 , первое из которых разлагается ниже температуры плавления при 547° и второе плавится при 758° . В системе $\text{NiF}_2\text{—KF}$ [7] также образуются соединения того же состава с температурой разложения 796° и плавления 1085° .

Рис. 1. Диаграмма плавкости двойных систем:

1 — по литературным данным;
2 — по экспериментальным данным.



В системах на основе дихлорида кобальта [8—10] имеет место комплексообразование, причем повышение термической прочности происходит в ряду LiCl—CsCl , что взаимосвязано с влиянием снижения энергии связи M—x у хлоридов щелочных металлов. Помимо этого, увеличивается число комплексных соединений в системах при замене хлорида лития на NaCl и KCl . Так, в системе CsCl—CoCl_2 , кроме соединения MCoCl_3 и M_2CoCl_4 , образуется Cs_3CoCl_5 . При этом их термическая прочность также возрастает в ряду LiCl—CsCl , что можно проследить на температурах плавления. Соединения состава MCoCl_3

плавятся при более низких температурах, чем M_2CoCl_4 . Это в свою очередь указывает на склонность атома кобальта образовывать в твердой фазе соединения с координационным числом 4. В системах дихлорида железа с хлоридами натрия и калия [11] образуется соединение M_2FeCl_4 , температура плавления которого несколько возрастает в ряду $NaCl$, KCl . Однако в системе $KCl-FeCl_2$ существует соединение состава $KFeCl_3$, плавящееся без разложения при 406° .

Сравнение диаграмм плавкости в ряду $FeCl_2-CoCl_2-NiCl_2$ позволяет отметить следующее:

1. Термическая прочность соединений $MNiCl_3$, $MCoCl_3$ и $MFeCl_3$ в ряду $Li-K-Cs$ относительно возрастает по сравнению с прочностью комплексов M_2NiCl_4 , M_2CoCl_4 , M_2FeCl_4 . Максимальная температура плавления характерна для $CsNiCl_3$.

2. При замене $FeCl_2$ на $CoCl_2$ или $NiCl_2$ в системах с постоянным хлоридом щелочного металла, например KCl или $CsCl$, возрастает способность к образованию комплексных соединений с повышенным координационным числом. Другими словами, в ряду $FeCl_2-CoCl_2-NiCl_2$ по мере увеличения числа d -электронов происходит возрастание комплексобразующей способности [12]. Поэтому комплексные соединения никеля должны быть более прочными. Так, если в системе $KCl-FeCl_2$ существуют соединения $KFeCl_3$ и K_2FeCl_4 , в системе $KCl-CoCl_2$ образуются соединения состава $KCoCl_3$ и K_3CoCl_5 , в системе $CsCl-CoCl_2$ существуют соединения состава $CsCoCl_3$, Cs_2CoCl_4 , Cs_3CoCl_5 , то в системе $CsCl-NiCl_2$ образуются $CsNiCl_3$ и Cs_3NiCl_5 с более высокими температурами плавления. Учитывая эту особенность, диаграмму плавкости $NaCl-NiCl_2$ следует рассматривать как систему с образованием соединения.

В этой связи на рис. 1 приводится диаграмма плавкости $NaCl-NiCl_2$, построенная по экспериментальным данным [5]. Сопоставление линии солидуса от температуры плавления $NiCl_2$ до эвтектики с другими системами также можно использовать для предположения образования инкогруэнтно плавящегося соединения состава $NaNiCl_3$, хотя более обоснованно предположение образования Na_3NiCl_5 . Эвтектические точки должны отвечать 550° и 32,5 мол. % $NiCl_2$, 600° и 16 мол. % $NiCl_2$ (см. рис. 1). Диаграмму плавкости $KCl-NiCl_2$ также следует рассматривать как систему с комплексообразованием. Наиболее возможными комплексными формами должны быть $KNiCl_3$ и K_3NiCl_5 . По-видимому, температуры плавления или разложения, а скорее температура плавления первого и температура разложения второго соединения, должны быть близки. Кроме того, анализ крутизны кривой ликвидуса, прилегающей к чистому дихлориду элемента подгруппы железа в системах $KCl-NiCl_2$ и $NaCl-NiCl_2$, позволяет предположить, что линия солидуса в системе $NiCl_2-KCl$ должна занимать промежуточное положение. Если линия солидуса при 950° в системе $CsCl-NiCl_2$ отвечает примерно 82 мол. % $NiCl_2$ и в $NaCl_2-NiCl_2$ 92 мол. % $NiCl_2$, то в системе $NiCl_2-KCl$ она должна отвечать примерно 85 мол. % $NiCl_2$. Это предположение интересно для изучения давления пара в системе $NiCl_2-KCl$. Действительно, если учесть, что измерение давления пара мембранным методом с кварцевым нульманометром можно осуществлять до 950° , наличие на графике зависимости $\lg P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ двух пересекающихся прямых следует ожидать в области составов 40—80 мол. % $NiCl_2$.

Для измерения давления пара чистого хлорида никеля и над различными составами системы $\text{NiCl}_2\text{—KCl}$ мы воспользовались статическим методом с кварцевым мембранным нульманометром. Постоянство температуры по всей длине мембранной камеры устанавливалось с помощью массивного металлического блока. Давление пара измерялось

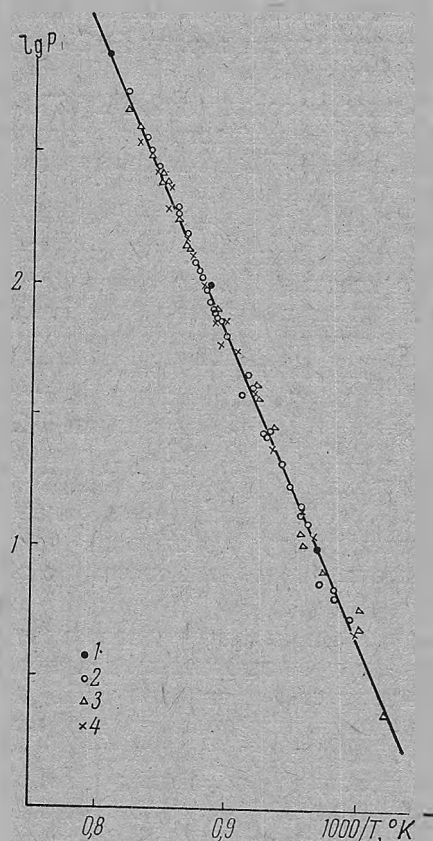


Рис. 2. Зависимость $\lg P = f\left(\frac{1}{T^\circ}\right)$ хлорида никеля по данным:
1 — литературным; 2—3 — нашим.

манометром марки МЧР-3 с точностью отсчета до 0,1 мм рт. ст. Хлорид никеля получали нагреванием кристаллогидрата в токе сухого хлористого водорода с последующей сублимацией в вакууме. Анализ на содержание хлора и никеля в пределах погрешности отвечает соотношению 2 : 1.

Результаты измерения давления пара чистого хлорида никеля приведены на рис. 2 в виде зависимости $\lg P = f\left(\frac{1}{T^\circ}\right)$ для трех опытов с различным исходным количеством NiCl_2 . Представлены также и литературные данные [13]. Как видно, они находятся в хорошем соответствии. Рассчитанные значения энтальпии и энтропии приведены в табл. 1.

Таблица 1

Термодинамические характеристики сублимации хлорида никеля

Температурный интервал, °С	ΔH_T° , $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	ΔS_T° , э. е.
700—950	$53,4 \pm 0,5$	$42,1 \pm 0,9$
700—950	$52,5 \pm 0,5$	$42,4 \pm 0,9$
700—950	$53,8 \pm 0,5$	$44,3 \pm 0,9$
700—950	среднее $53,2 \pm 0,5$	$42,9 \pm 0,9$

Давление пара дихлорида никеля описывается уравнением

$$\lg P_{\text{мм рт. ст.}} = - \frac{11666 \pm 100}{T} + 12,322 \pm 0,180.$$

Изучение системы $\text{NiCl}_2\text{—KCl}$ проводилось в интервале 700—950°. Навеска исходного вещества заданного состава готовилась в количестве 3 г, после чего проплавлялась под вакуумом в кварцевых запаянных ампулах в течение нескольких часов при температуре 1000° и перемешивании расплава. Визуальные наблюдения указывают на полное растворение и на отсутствие границы раздела в жидкой фазе. Исходная навеска заданного состава, предварительно проплавленная, помещалась в прибор в количестве 0,5 г. Малый объем мембранной камеры (7—10 см³) и низкая величина суммарного давления пара (200 мм рт. ст.) не приводят к заметному изменению состава твердой или жидкой фазы даже, если в пар переходит только более легколетучий NiCl_2 . Измерение давления пара проводилось на подъеме и спуске температур. Результаты измерения приведены на рис. 3 в виде зависимости:

$$\lg P = f\left(\frac{1}{T}\right).$$

Линии, отвечающие давлению пара чистого NiCl_2 и смесей с содержанием 86,3, а также 36,5 и 27,4 мол.% NiCl_2 , соответствуют изменению суммарного давления пара над твердой и жидкой фазами. Для составов, содержащих 65,6 и 47 мол.% NiCl_2 , наличие двух пересекающихся прямых связано с фазовым превращением при нагревании. Исходя из экспериментальных данных, по суммарному давлению пара мы рассчитали уравнения зависимости

$$\lg P = - \frac{A}{T} + B, \Delta H_T \text{ и } \Delta S_T$$

суммарного процесса парообразования (табл. 2).

Для оценки характера изменений свойств в системе $\text{NiCl}_2\text{—KCl}$ на рис. 4 и 5 представлены графики изобар, зависимости $T_P = \text{const}$ и изотерм давлений пара в зависимости от состава конденсированной фазы для значений общего давления 2, 5, 10 и т. д. Нижние кривые в области составов 47—100 отвечают твердой фазе и в области 0—47 мол.% NiCl_2 — жидкой фазе. Для верхних кривых область твердой фазы

ограничивается 80 мол.% NiCl_2 . Тем не менее характер изменения этих кривых аналогичен. Из рисунков также следует, что в системе имеет место отрицательное отклонение от закона Рауля. Это можно связать с комплексообразованием в твердой и жидкой фазах. Низкие

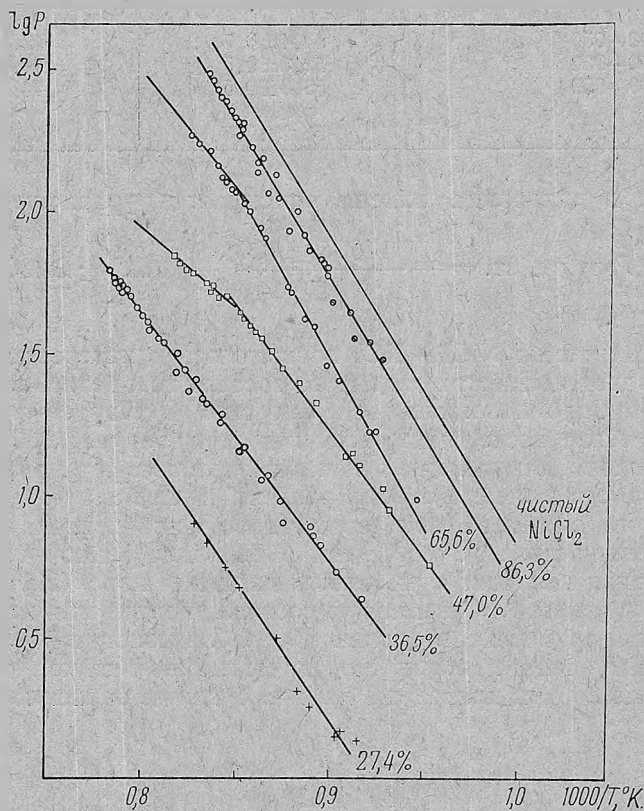


Рис. 3. Зависимость $\lg P = f\left(\frac{1}{T^\circ}\right)$ системы хлорид никеля — хлорид калия.

значения давлений пара в области составов 0—50 мол.% NiCl_2 указывают на более существенное взаимодействие при большей концентрации хлористого калия, чем в области 50—100 мол.%. Особенностью семейств изобар и изотерм является наличие заметного изменения в крутизне кривых с повышением температуры, что также связано с увеличением степени взаимодействия. Это позволяет предположить, что комплексообразование возможно и в парах при высоких температурах, когда уменьшение термической прочности в определенной мере будет компенсироваться возрастанием суммарного давления. В этой связи мы измерили состав пара.

Определение состава пара проводилось методом возгонов. Проплавленная смесь определенного состава в количестве 0,5 г помещалась в предварительно осушенную кварцевую ампулу, создавался вакуум до 10 мм рт. ст., ампула герметизировалась и выдерживалась при постоянной температуре до образования возгонов, необходимых для ана-

Таблица 2

Коэффициенты уравнения $\lg P = -\frac{A}{T} + B$ суммарного процесса парообразования

Вид превращения	Состав расплава NiCl_2 , мол. %	Температурный интервал, °С	$\lg P = -\frac{A}{T} + B$		ΔH , ккал/моль	ΔS , э. е.	T, °С
			A	B			
Сублимация	86,3	700—950	12112,0	12,605	52,364 ± 0,50	40,75 ± 0,90	976,8*
Сублимация	65,6	700—890	12072,0	12,373	55,165 ± 0,50	43,38 ± 0,90	998,2*
Испарение	65,6	890—950	8555,0	9,351	39,147 ± 0,50	29,61 ± 0,90	1048,6
Сублимация	47,0	700—903	8281,5	8,737	37,914 ± 0,50	28,01 ± 0,90	1146,8*
Испарение	47,0	903—950	4132,6	4,902	28,68 ± 0,50	18,82 ± 0,90	1314,1
Испарение	36,5	700—950	8646,0	8,562	39,55 ± 0,50	26,45 ± 0,90	1247,8
Испарение	27,4	700—950	9942,0	9,157	45,50 ± 0,50	28,72 ± 0,90	1311,5

* Температуры сублимации.

лиза. Полученный возгон анализировался на содержание хлористого калия с помощью пламенного фотометра и NiCl_2 осаждением никеля в виде диметилглиоксима. Результаты анализа проверялись на сходимость с полученным исходным количеством вещества. Результаты анализа приведены в табл. 3 и на рис. 6. Как видно из рисунка, содер-

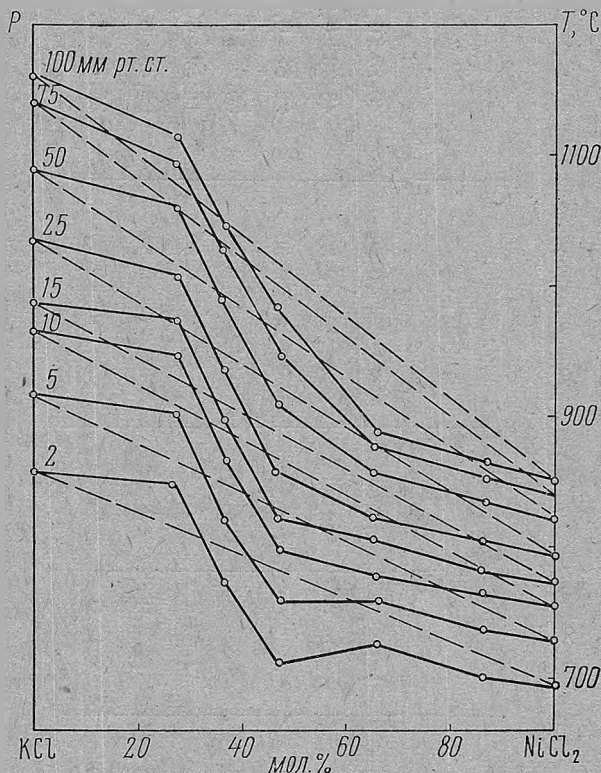


Рис. 4. Зависимость $TP = \text{const}$ от содержания хлорида никеля в системе.

жание хлористого калия в парах возрастает с увеличением его содержания в конденсированной фазе. С учетом погрешности анализа пара при постоянстве состава конденсата и изменении температуры состав пара описывается прямолинейной зависимостью. При повышении содержания KCl в исходной навеске происходит повышение его содержания в газовой фазе независимо от агрегатного состояния конденсиро-

Таблица 3

Состав пара в системе $\text{NiCl}_2 - \text{KCl}$

Состав конден.	Состав пара при $T, ^\circ\text{C}$, мол. % KCl				
	750	800	850	900	950
21	2,60	—	2,18	2,37	2,53
34,1	3,64	3,09	3,49	3,77	3,96
38	3,47	3,80	3,89	4,76	4,88
50	5,34	4,92	5,48	6,09	5,82
60	8,80	10,52	10,10	12,22	10,96

ванной фазы. Так, например, при 60 мол. % NiCl_2 ниже 900° состав пара установлен над твердой фазой, а выше этой температуры — над расплавом. Тем не менее полученные значения хорошо укладываются на прямой.

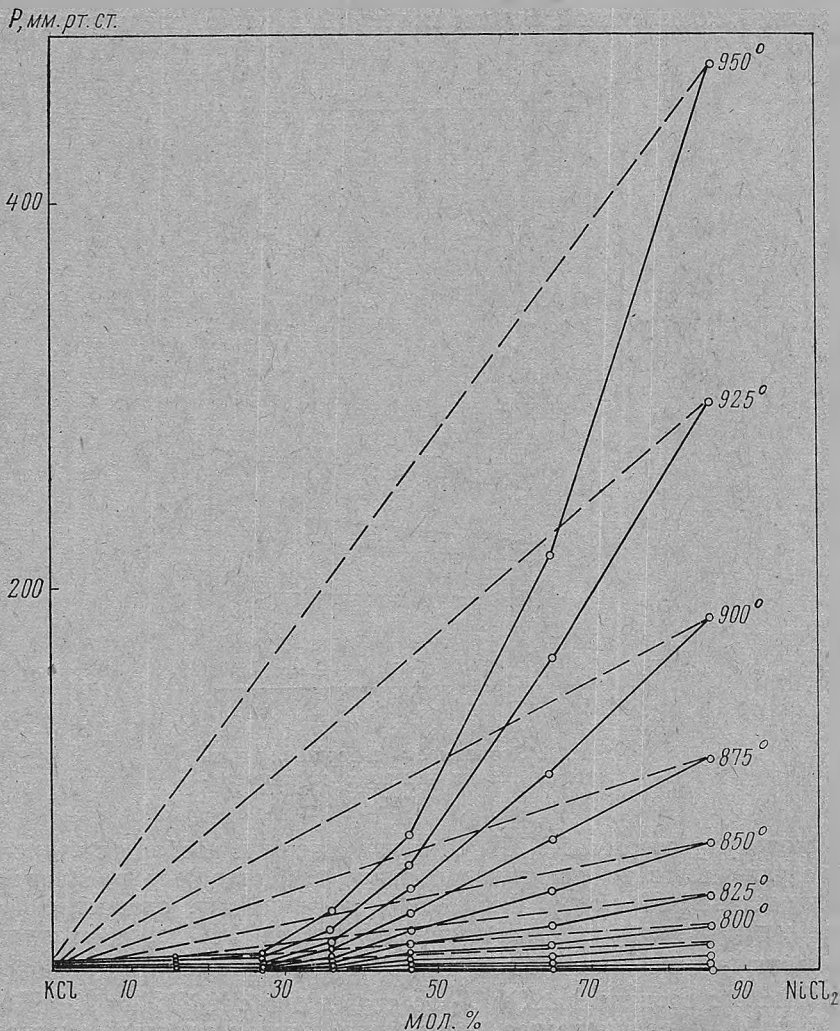


Рис. 5. Изотермы давления в системе $\text{NiCl}_2\text{—KCl}$.

На рис. 7 представлена зависимость состава пара от состава конденсата в системе $\text{NiCl}_2\text{—KCl}$, там же приводятся значения состава пара, рассчитанные на основании закона Рауля.

Из сравнения экспериментальных данных с рассчитанными по составу пара следует, что в паре содержится значительно больше хлорида калия, чем следовало бы ожидать, исходя из соображений только взаимной растворимости KCl и NiCl_2 . Например, при температуре 850° пар над расплавом 50 мол. % NiCl_2 содержит около 5 мол. % KCl , в то время как, согласно закону Рауля, пар не должен содержать более 2,7 мол. % KCl . Этот факт говорит о том, что в рассматриваемой системе

в пар переходят комплексные соединения, летучесть которых выше летучести более труднолетучего хлористого калия. Основываясь на фактах устойчивого существования в парах комплексных соединений формы $MMeX_{n+1}$ у галогенидов элементов второй группы с галогенидами щелочных металлов [14] и масс-спектрометрических данных [4], в качестве устойчивой комплексной формы молекулы в парах следует рассматри-

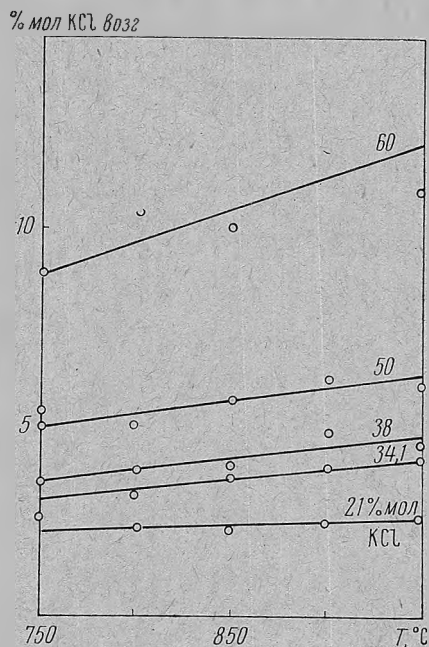


Рис. 6. Зависимость содержания хлористого калия в парах от температуры.

вать молекулу состава $KNiCl_3$. Линии изотерм и изобар (см. рис. 4, 5) также указывают на преимущественную ассоциацию в расплаве в области составов 50 мол.% $NiCl_2$. Это, по-видимому, следует связать с более устойчивым существованием комплекса $NiCl_3^-$ в расплаве по сравнению с комплексом $NiCl_4^{2-}$ и $NiCl_5^{3-}$, а также в твердой фазе комплексного соединения $KNiCl_3$ по сравнению с K_2NiCl_4 и K_3NiCl_5 .

В табл. 4 сравнивается состав пара, установленный экспериментально и расчетным способом. Из таблицы следует, что для всех изученных составов и температур экспериментальные данные примерно в 1,5—5 раз выше рассчитанных на основе закона Рауля. Так как $\Delta H_{\text{субл}}^\circ$ хлорида никеля (53,22 ккал/моль) выше $\Delta H_{\text{субл}}^\circ$ хлористого калия (51,1 ккал/моль), то с повышением температуры должно происходить обогащение газовой фазы хлористым никелем. Это соответствует значениям графы 4 табл. 4. Увеличение соотношения t также указывает на возрастание степени комплексообразования с ростом температуры при неизменном составе конденсированной фазы.

Интересен факт увеличения соотношения (t) по мере снижения содержания хлористого калия в конденсированной фазе. Эту особенность следует объяснить увеличением степени комплексообразования в кон-

денсированной и паровой фазы. Другими словами, по мере уменьшения в конденсированной фазе хлористого калия происходит относительное возрастание парциального давления комплексной формы.

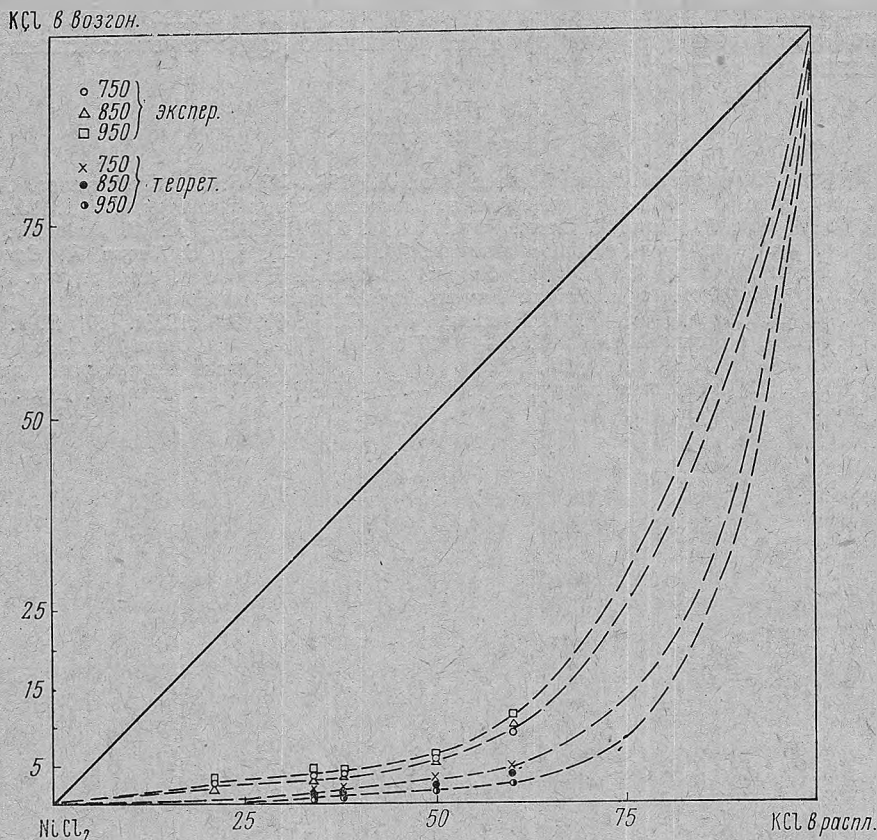


Рис. 7. Зависимость состава пара от состава концентрированной фазы в системе $\text{NiCl}_2\text{—KCl}$: при 750° , 850° , 950° , экспериментальные данные; при 750° , 850° , 950° , теоретические.

Таблица 4

Соотношение экспериментально полученного и рассчитанного состава пара

T, °C	Состав конденсированной фазы					
	21 мол. % KCl			50 мол. % KCl		
	рассчит.	эксперим.	t	рассчит.	эксперим.	t
750	0,89	2,60	2,92	3,30	5,34	1,62
800	0,84	—	—	3,07	4,92	1,60
850	0,70	2,18	3,11	2,76	5,48	1,99
900	0,57	2,37	4,16	2,09	6,09	2,92
950	0,47	2,53	5,38	1,75	5,82	3,32

Выводы

1. Измерено давление пара и установлены термодинамические характеристики процесса сублимации хлорида никеля.

2. Измерено давление пара и установлен состав пара над различными составами системы $\text{NiCl}_2\text{—KCl}$. Установлены термодинамические характеристики суммарного процесса парообразования.

3. Данные по давлению и составу пара указывают на взаимодействие в твердом, расплавленном и парообразном состояниях. Высказано предположение, что в парах устойчиво существует комплексное соединение состава KNiCl_3 .

Литература

- [1] И. В. Галицкий. Автореф. канд. дисс. Л., 1964. [2] Б. З. Путиринов. Автореф. канд. дисс. Л., 1964. [3] Справочник по плавкости солевых систем. Т. 1. М.—Л., 1961. [4] V. RaO, R. Kusch. *J. Chem. Phys.*, **34**, 3, 838 (1961). [5] И. Я. Федосеев. Тр. Воронеж. гос. ун-та. Науч. сообщ. и автореф., **28**, 23 (1953). [6] E. Ibersen, R. Cyut. *J. Phys. Chem.*, **66**, 1, 65 (1962). [7] I. Wagner, A. Balz. *Z. Elektroch. und angew. Phys. Chem.*, **56**, 574 (1952). [8] A. Ferrari, Baroni, Attidella. *Reale Accad. dei Lincei*, **6**, 7, 848 (1928). [9] М. С. Голубева, А. Г. Бергман. ДАН СССР, **89**, 689 (1953). [10] H. I. Setfert. *Z. anorg. allgem. Chem.*, **307**, 3—4, 137 (1960). [11] В. И. Ионов, И. С. Морозов, Б. Г. Коршунов. ЖНХ **5**, 6, 1248 (1960). [12] А. К. Баев. Общая и прикладная химия, **2**, 146 (1970). [13] Справочник химика. Т. 1. М.—Л., 1966. [14] Г. И. Новиков. Докт. дисс. Л., 1965.