

А. Л. КУЗЬМЕНКО, Г. И. НОВИКОВ

ДАВЛЕНИЕ И СОСТАВ ПАРА НАД РАСПЛАВАМИ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

С целью дальнейшего изучения парообразных 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 парообразных 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 статков 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 | | $N_{\text{ср}} = 0,106 \pm 0,023$ | |
|--------------------------------|-------|-----------------------------------|-------|
| $t^{\circ}\text{C}$ | 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 | | $N_{\text{ср}} = 0,080 \pm 0,010$ | |
|-------------------------------|-------|-----------------------------------|-------|
| $t^{\circ}\text{C}$ | 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 | | $N_{\text{ср}} = 0,023 \pm 0,006$ | |
|--------------------------------|-------|-----------------------------------|-------|
| $t^{\circ}\text{C}$ | 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 | | $N_{\text{ср}} = 0,042 \pm 0,07$ | |
|-------------------------------|-------|----------------------------------|-------|
| $t^{\circ}\text{C}$ | 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, °С | | | | | | | |
|------------------------|---------------------|------------------|-----------------|------|-------|------|------|-------|-------|-------|
| | | | 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:

$$P_{\text{общ}} = P_{\text{MCl}} + P_{\text{M}_2\text{Cl}_2} + P_{\text{M}'\text{Cl}_2} + P_{\text{MM}'\text{Cl}_3};$$

$$N = \frac{P_{\text{M}'\text{Cl}_2} + P_{\text{MM}'\text{Cl}_3}}{P_{\text{MCl}} + 2P_{\text{M}_2\text{Cl}_2} + P_{\text{MM}'\text{Cl}_3}}; \quad (1)$$

$$K_p = \frac{P_{\text{MCl}}^2}{P_{\text{M}_2\text{Cl}_2}},$$

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

$$a \ll 1. \quad (3)$$

В этой связи следует вспомнить, что в системах $MCl-CaCl_2$ и $MCl-SrCl_2$ 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:

$$P_{\text{общ}} = P_{MCl} + P_{M_2Cl_2} + P_{MM'Cl_3};$$

$$N = \frac{P_{MM'Cl_3}}{P_{MCl} + P_{M_2Cl_2} + P_{MM'Cl_3}};$$

$$K_p = \frac{P_{MCl}^2}{P_{M_2Cl_2}}.$$
(4)

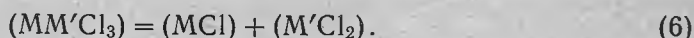
Строгое решение этой системы относительно интересующего нас парциального давления двойного соединения приводит к весьма громоздкому квадратному уравнению, однако, пренебрегая величинами второго порядка малости, получаем соотношение

$$N \cdot P_{\text{общ}} = P_{MM'Cl_3},$$

с учетом которого

$$P_{MCl} = \frac{\sqrt{1 + \frac{4(P_{\text{общ}} - P_{MM'Cl_3})}{K}} - 1}{2/K}.$$
(5)

Рассчитанные таким образом парциальные давления $P_{MM'Cl_3}$ и P_{MCl} приведены в табл. 3. Там же приведены и значения давлений $P_{MCl_2}^0$ 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*

$$\Delta H^0_T = \left(\lg \frac{A''}{A'} + \lg \frac{P_{MCl_2}^{0''}}{P_{MCl_2}^{0'}} \right) \cdot 4,575 \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T''} \right), \quad (7)$$

$$\text{где } A' = \frac{P_{MCl}}{P_{MM'Cl_3}}.$$

* 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 парофазных равновесий

| Равновесие | ΔH^0_T , ккал/моль | | ΔS^0_T , э. е. | | Интервал температур, t° , С |
|---|----------------------------|-------------|------------------------|-------------|------------------------------------|
| | 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.