

А. Б. ПОСПЕЛОВ, Г. И. НОВИКОВ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРОФАЗНОГО
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМАХ ПОЛУХЛОРИСТОЙ
МЕДИ С ХЛОРИДАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

В настоящей работе приводятся экспериментальные результаты изучения взаимодействия хлоридов щелочных металлов с хлористой медью. Работа является частью комплекса исследований, посвященных изучению свойств двойных и полимерных парообразных хлоридов Периодической системы [1—5].

Вопрос о полимеризации парообразных соединений наиболее полно изучен на примере хлоридов щелочных металлов [6—8].

Что касается элементов подгруппы меди, то данные по летучести и полимеризации в парах этих соединений не так обширны, как для хлоридов щелочных металлов. В этой связи следует упомянуть работы [9, 10], в которых доказывается существование в парах не только мономерных, но также тримерных и тетрамерных молекул, минуя димерные. Интересно, что, по литературным данным [9, 10, 12], количество тримера и тетрамера в парах является преобладающим. Так, по Дидинскому [10], при 1138°K тетрамер составляет 99,5%, а количество мономера исчезающе мало. Эти данные подтверждаются результатами масс-спектрометрических и некоторых других исследований [11, 13, 14]. В связи с таким своеобразием полимеризации парообразных молекул очень интересна постановка вопроса о комплексообразовании в двойных системах $MCl-CuCl$ (M — щелочные металлы).

Такие системы на основе хлоридов I—A и I—B подгрупп в твердом и жидком состоянии изучены довольно хорошо. Так, в конденсированном состоянии при рассмотрении диаграмм плавкости [15] систем $MCl-CuCl$ ($M—Li, Na, K, Rb, Cs$) при движении от Li к Cs наблюдается увеличение числа образующихся двойных соединений (для $LiCl-CuCl$ непрерывный ряд твердых растворов, для $KCl-CuCl$ наличие соединения K_2CuCl_3 , а для $CsCl-CuCl$ наличие двух соединений Cs_3CuCl_4 и $CsCu_2Cl_3$).

Данные по взаимодействию в газовой фазе указанных систем почти полностью отсутствуют. Они ограничиваются результатами: давлением пара и активностью в системе $AgCl-KCl$ при 1200° для различных составов [16].

Исходя из сказанного, мы поставили целью изучить давление и состав пара в системах $MCl-CuCl$ ($M—Li, Na, K, Rb, Cs$). Исходный препарат $CuCl$ был получен стандартными методами [17] с последующей вакуумной перегонкой при температуре 1000°C и проплавлением под вакуумом с металлической медью. Последняя операция необходима для очистки от примеси $CuCl_2$. Исходные препараты хлоридов щелочных металлов получались двойной перекристаллизацией и последующей вакуумной перегонкой продажных реактивов марки х. ч. (химически чистый). Чистый, безводный $LiCl$ получился в результате досушки в токе газообразного HCl продажного реактива (х. ч.) [17]. Из полученных препа-

ратов были приготовлены смеси с CuCl , содержащие 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 мол. %.

Для системы $\text{LiCl}-\text{CuCl}$ готовились смеси 25, 50, 75 мол. % LiCl . Приготовленные смеси анализировались на медь титрованием с трилоном Б по мурексиду [18, 19] (точность 0,005 мг/мл) и на содержание щелочных металлов методом пламенной фотометрии.

Для определения давления пара был использован метод точек кипения [20]. Работа установки проверялась по давлению пара KCl и NaCl : полученные данные хорошо совпадали с литературными [21].

Чистота используемого нами препарата проверялась также по давлению пара, измеряемому в инертной атмосфере с добавлением металлической меди в ампулу с веществом, так как имеются данные, указывающие на диспропорционирование по схеме $\{\text{CuCl}\} = [\text{Cu}] + (\text{CuCl}_2)$ [22]. Некоторое различие в давлении CuCl (табл. 1) с данными [10] можно объяснить различием методов измерения давления пара.

Наблюдается плавный ход изотерм при значительном отрицательном отклонении от закона Рауля (см. табл. 1 и рис. 1).

Таблица 1

Давление пара двойных систем $\text{MCl}-\text{CuCl}$

$$\lg P = a + \frac{b}{T}$$

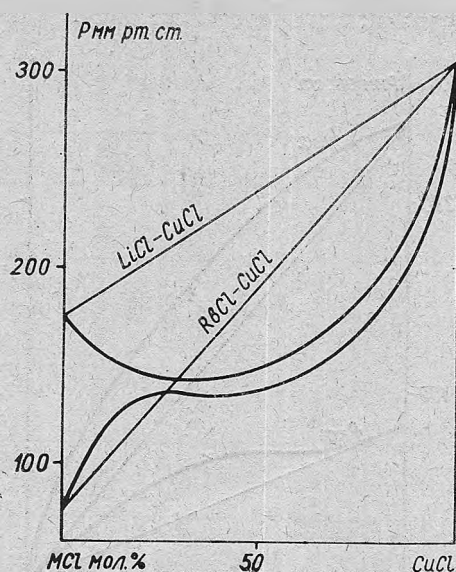
Состав, мол. % MCl	$\text{LiCl}-\text{CuCl}$		$\text{NaCl}-\text{CuCl}$		$\text{KCl}-\text{CuCl}$		$\text{RbCl}-\text{CuCl}$		$\text{CsCl}-\text{CuCl}$	
	$a \pm 0,2$	$-b \pm 80$	$a \pm 0,2$	$-b \pm 80$	$a \pm 0,2$	$-b \pm 80$	$a \pm 0,2$	$-b \pm 80$	$a \pm 0,2$	$-b \pm 80$
	7,94	8140	8,520	8650	8,130	8850	9,11	10370	8,134	8524
90			8,47	9610	9,48	10620	8,70	9400	8,72	9000
80			8,42	9430	9,28	10350	8,36	8900	8,44	8000
75	8,450	9050	—	—	—	—	—	—	—	—
70			8,00	8930	9,24	10200	8,37	8900	—	—
60			7,610	8200	8,53	9174	8,37	8900	7,48	7400
50	7,06	7,000	7,19	7460	8,19	8690	7,55	7700	7,67	7600
40			6,74	6710	8,15	8580	7,01	6900	7,26	7000
30			6,77	6670	7,34	7300	7,16	7100	7,18	6900
25	6,040	5400	—	—	—	—	—	—	—	—
20			6,22	5700	6,18	5650	6,82	6500	6,386	5800
10			—	—	5,77	4900	5,73	4900	5,634	4700
	5,560	4400	5,56	4400	5,56	4400	5,56	4400	5,56	4400

Определение брутто-состава пара осуществлено методом анализа конденсатов, полученных в том же интервале температур, в котором определялось давление пара. Конденсат собирался из навесок 0,35—0,40 г исходного образца в количестве 0,010—0,015 г, что заметно не влияло на изменение состава расплава.

Состав конденсата в пределах погрешности анализа (%) не зависит от температуры, что подтверждает вывод, сделанный в работах [1, 5]. Данные табл. 2 позволяют вычислить характеристику брутто-состава пара N для каждого из составов расплава:

$$N = \frac{\bar{n}_{\text{CuCl}}}{\bar{n}_{\text{MCl}}} \quad (\bar{n} \text{ — число брутто-молей простых форм}).$$

Если считать, что в системах $MCl-CuCl$ ($M=Li, Na, K, Rb, Cs$) в паре не содержится никаких других форм, кроме MCl , M_2Cl_2 и Cu_3Cl_3 ,



Р и с. 1. Зависимость $P_{общ}$ от состава расплава при $1429^{\circ}K$.

то молекулярный состав пара можно вычислить решением системы уравнений, т. е. без учета комплексных форм:

$$P_{общ} = P_{MCl} + P_{M_2Cl_2} + P_{Cu_3Cl_3};$$

$$N = \frac{3P_{Cu_3Cl_3}}{P_{MCl} + 2P_{M_2Cl_2}}, \quad K_p = \frac{P_{MCl}^2}{P_{M_2Cl_2}}. \quad (1)$$

Величиной P_{CuCl} мы пренебрегаем, так как по данным [10] даже при кипении его давление не превышает 2%. Обращает на себя внимание тот факт, что парциальное давление хлорида щелочного металла для различных составов расплава экстремально, как это видно из рис. 2.

Поскольку же известно, что парциальные давления (если учтены все молекулярные формы) не могут быть экстремальными и тем более максимальными, мы предполагаем существование в системах по крайней мере еще одного парообразного соединения типа $mMCl \cdot nCuCl$. В этом случае для определения молекулярного состава пара необходимо минимум 4 независимых уравнения; мы выбрали следующие:

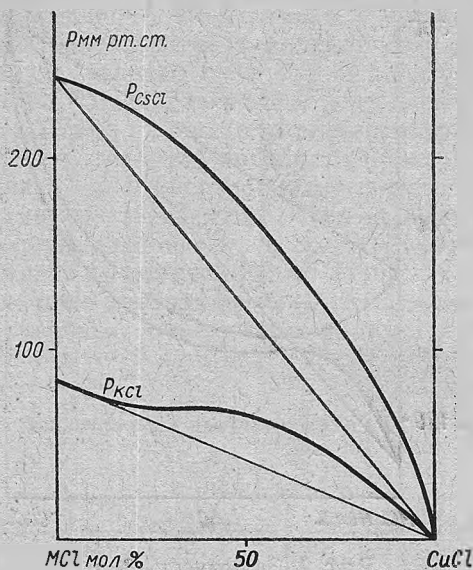
$$P_{общ} = P_{MCl} + P_{M_2Cl_2} + P_{Cu_3Cl_3} + P_{mMCl \cdot nCuCl};$$

$$N = \frac{3P_{Cu_3Cl_3} + nP_{mMCl \cdot nCuCl}}{P_{MCl} + 2P_{M_2Cl_2} + mP_{mMCl \cdot nCuCl}};$$

$$K_p = \frac{P_{MCl}^2}{P_{M_2Cl_2}};$$

$$P_{MCl} = P_{MCl}^0 \cdot a.$$

Последнее уравнение в этой системе нуждается в пояснении. Совершенно очевидно, что a — активность, значение которой нам известно. Для того чтобы определить ее, мы можем сделать то же допущение, что



Р и с. 2. Зависимость P_{MCl} от состава расплава.

и в работе А. Л. Кузьменко и Г. И. Новикова*, а именно будем считать расплав атермальным и, следовательно, справедливым соотношение

$$a \neq f(T).$$

В качестве определенного приближения можно выразить эту величину активности через некоторые экспериментальные характеристики:

$$a \approx \frac{P_{\text{общ}}}{P^*_{\text{общ}}} \cdot x,$$

где x — брутто-мольная доля MCl в расплаве; $P^*_{\text{общ}}$ — общее давление для системы, подчиняющейся закону Рауля,

$$P^*_{\text{общ}} = P^0_{MCl} \cdot x + P^0_{CuCl} (1-x).$$

Формула двойного соединения в рассматриваемых системах $mMCl \cdot nCuCl$ содержит стехиометрические коэффициенты m и n , которые в большинстве аналогичных работ оказались равными единице.

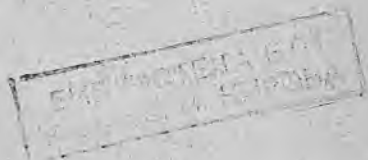
Только в системе $CsCl-LiCl$ было масс-спектрометрически показано существование наряду с соединением $CsLiCl_2$ также формы Cs_2LiCl_3 [2]. Наличие такой формы, рассматриваемой в качестве замещенного тримера Li_3Cl_3 , объясняется с позиций взгляда на эти соединения, как на замещенные полимеры.

Поскольку в системах $MCl-CuCl$ молекулы хлористой меди в парах также в основном тримерны [9, 10], можно по аналогии ожидать образования соединения M_2CuCl_3 или даже M_3CuCl_4 — продукта частичного замещения в тетрамере Cu_4Cl_4 [11].

* См. стр. 26 настоящего сборника.

Значения констант равновесия и термодинамические характеристики процессов K_p , мм рт. ст.

Равновесие	$1/T \cdot 10^4$	LiCl—CuCl			NaCl—CuCl			KCl—CuCl			RbCl—CuCl			CsCl—CuCl			
		$\lg K_p$	ΔH_{1250}° ккал/моль	ΔS_{1250}° э. е.	$\lg K_p$	ΔH_{1250}° ккал/моль	ΔS_{1250}° э. е.	$\lg K_p$	ΔH_{1250}° ккал/моль	ΔS_{1250}° э. е.	$\lg K_p$	ΔH_{1250}° ккал/моль	ΔS_{1250}° э. е.	$\lg K_p$	ΔH_{1250}° ккал/моль	ΔS_{1250}° э. е.	
$3(2MCl \cdot CuCl) =$ $=(Cu_3Cl_3) + 6(MCl)$	6,5																
	7,0	6,163	252	151	5,853	262	144	6,452	249	140	6,553	251	136	6,501	222	131	
	7,5	3,422			2,916			3,813				3,256					
	8,0	0,665			-0,042			1,003				-0,002					
	8,5	-2,187			-2,943			-1,530				-3,293					
	9,0				-5,985			-4,599				-6,021					
$3(3MCl \cdot CuCl) =$ $=(Cu_9Cl_9) + 9(MCl)$	6,5				12,385			15,324			13,124						
	7,0	10,755	426	259	7,335	461	253	10,419	440	259	7,547	453	259	12,026	417	259	
	7,5	6,876			2,162			5,604			2,329						
	8,0	2,599			-3,745			0,563			-2,671						
	8,5	-1,760			-8,512			-5,405			-8,245						
	9,0																



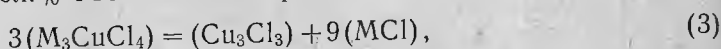
Исходя из сказанного, мы произвели ряд расчетов, последовательно вводя упомянутые формы $M\text{CuCl}_2$ (I), $M_2\text{CuCl}_3$ (II) и $M_3\text{CuCl}_4$ (III).

Расчет на форму (I) путем решения системы уравнений (2) приводит к отрицательным значениям парциальных давлений, что свидетельствует об ошибочности введенной в расчет формы.

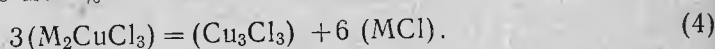
Расчет на форму (II) вплоть до 70 мол. % $M\text{Cl}$ приводит к положительному решению системы (2), на основании чего можно сделать вывод, что в области расплава, обогащенного $M\text{Cl}$, преимущественной комплексной формой в парах будет (II).

Расчет на форму (III) приводит к положительным решениям (2) в области состава расплава, обогащенного $M\text{Cl}$, из чего следует заключение, что преимущественной комплексной формой в парах является (III).

Исходя из сказанного, мы сочли целесообразным принять, что в области 60—90 мол. % $M\text{Cl}$ основным равновесием в паре является



а в области 10—50 мол. % $M\text{Cl}$ —



Результаты расчета значений констант равновесия и термодинамических характеристик ΔH^0_T и ΔS^0_T равновесий (3) и (4) приведены в табл. 2. Эти характеристики нуждаются в некоторой обработке, поскольку пробеги реакций (3) и (4) велики и весьма различны между собой. Возьмем за основу в качестве некоторого условного стандарта пробег реакции, идущей с увеличением числа газовых молей на единицу, что ставит рассматриваемые равновесия и их характеристики в удобное положение для сравнения как между собой, так и с многочисленными ранее изученными аналогичными процессами. В табл. 3 дается сводка ха-

Таблица 3

Термодинамические характеристики устойчивости парообразных комплексных хлоридов

Равновесие	M	ΔH^0_T , ккал/моль	ΔS^0_T , э. е.	Температурный интервал, °K
$3/4(M_2\text{CuCl}_3) = 1/4(\text{Cu}_3\text{Cl}_3) + 6/4(M\text{Cl})$	Li	63	38	1180—1430
»	Na	66	36	1180—1540
»	K	62	35	1180—1540
»	Rb	63	34	1180—1540
»	Cs	56	33	1110—1430
$3/7(M_3\text{CuCl}_4) = 1/7(\text{Cu}_3\text{Cl}_3) + 9/7(M\text{Cl})$	Li	61	37	1180—1430
»	Na	66	37	1180—1540
»	K	63	37	1180—1540
»	Rb	65	37	1180—1540
»	Cs	60	37	1110—1430
$(M\text{NaCl}_4) = (\text{NaCl}_3) + (M\text{Cl})$	Na	64,0	33,8	1400—1600
»	Cs	58,0	31,0	1300—1500
$(M\text{ErCl}_4) = (\text{ErCl}_3) + (M\text{Cl})$	Na	63,0	33,6	1300—1500
»	K	61,0	31,8	1200—1500
»	Cs	58,0	30,8	1250—1600
$(M\text{KCl}_2) = (\text{KCl}) + (M\text{Cl})$	Rb	43,1	28,1	700—900
»	Cs	45,7	28,2	800—1050
$(M\text{NaCl}_2) = (\text{NaCl}) + (M\text{Cl})$	Cs	49,5	29,0	800—1050

характеристик большого числа равновесий диссоциаций паробразных комплексных хлоридов.

Из сравнения характеристик видно, что все они находятся в удовлетворительном согласии между собой. Так, значения ΔS^0_T рассматриваемых процессов колеблются в интервале 33—38 э. е. В случае процессов, приведенных для сравнения, эта характеристика колеблется в интервале 31—34 э. е., что следует считать хорошим соответствием в силу повышенной трудности определения ΔS^0_T по экспериментальным данным. Видно, что значения ΔH^0_T рассматриваемых процессов по уровню величин такие же, как и в случае равновесий, приведенных для сравнения.

Все сказанное выше создает впечатление, что полученные при изучении систем $MCl-CuCl$ результаты близки к истине и последующее уточнение существенно не изменит предлагаемых величин.

В сравнительном плане интересно отметить также следующее. Как видно из табл. 3, полученные нами для системы $MCl-CuCl$ результаты заметно отличаются от характеристик двойных соединений, образованных хлоридами щелочных металлов, таких, как $CsKCl_2$. Это, по-видимому, свидетельствует о том, что соединения M_2CuCl_3 и M_3CuCl_4 имеют иную природу, более близкую к соединениям элементов в двух- и трехвалентном состоянии. Этот вывод важен в отношении возможности предвидения свойств комплексных паробразных моногалогенидов самых различных элементов Периодической системы.

Выводы

1. Определено давление и брутто-состав пара в системах $MCl-CuCl$ ($M-Li, Na, K, Rb, Cs$) в широком интервале температур (1180—1540°K) и составов расплава. На основе этих и некоторых литературных данных был рассчитан молекулярный состав пара с учетом комплексных паробразных форм M_2CuCl_3 (в расплавах, обогащенных $CuCl$) и M_3CuCl_4 (в расплавах, обогащенных MCl).

2. По данным молекулярного состава пара вычислены значения констант равновесия и термодинамические характеристики процессов:



Полученные результаты сравнены с аналогичными характеристиками родственных процессов.

Литература

- [1] А. В. Тарасов, А. Б. Поспелов, Г. И. Новиков. Вестн. ЛГУ, 22, 101 (1965). [2] А. В. Тарасов, А. Б. Поспелов, Г. И. Новиков. Вестн. ЛГУ, 10, 97 (1965). [3] Г. И. Новиков, А. Л. Кузьменко. Вестн. ЛГУ, 16, 143 (1964). [4] Ф. Г. Гаврюченков, Г. И. Новиков. Вестн. ЛГУ, 4, 106 (1966). [5] Г. И. Новиков, Ф. Г. Гаврюченков. ЖНХ, 10, 2706 (1965). [6] В. И. Веденев. Энергия разрыва связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону. М., 1962. [7] R. Miller, P. Kusch. J. Chem. Phys., 25, 860 (1956). [8] S. Datz, W. Smith, E. Thylor. J. Chem. Phys., 34, 2, 558 (1961). [9] L. Brewer. J. Amer. Soc., 72, 3038 (1950). [10] Э. А. Дидинский. В этом сборнике, стр. 81. [11] Н. Possenstock. J. Chem. Phys., 23, 2442 (1955). [12] Ю. Д. Верятин. Термодинамические свойства не-