

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ ХЛОРИДОВ ЛЮТЕЦИЯ, ЛИТИЯ И ЦЕЗИЯ

Данная работа — продолжение уже ранее проводившихся нами исследований летучести и термической прочности двойных соединений в бинарных солевых системах, содержащих хлориды редкоземельных и щелочных элементов [1, 2].

Прямым изучением состава пара методами масс-спектрометрии в бинарных системах $\text{LuCl}_3\text{—MCl}$ доказано наличие в парах не только простых и димерных (в некоторых случаях и тримерных) форм хлоридов, но также и продуктов их взаимодействия [3—8].

Расчет состава пара в тройных солевых системах, содержащих хлорид редкоземельного элемента, с одной стороны, и смесь хлоридов щелочных элементов в их эвтектическом состоянии — с другой, в известной нам литературе не предпринимался и производится впервые.

Для расчета состава пара в системах типа $(\text{MCl—M}'\text{Cl})_{\text{эвт}}\text{—LuCl}_3$ с числом форм в паре, равном 8 (MCl , M_2Cl_2 , $\text{M}'\text{Cl}$, $\text{M}'_2\text{Cl}_2$, LuCl_3 , $\text{MM}'\text{Cl}_2$, MLuCl_4 , $\text{M}'\text{LuCl}_4$), необходимо 8 математически независимых уравнений.

Тензиметрический эксперимент в применении к тройной системе $(\text{MCl—M}'\text{Cl})\text{—LuCl}_3$ может дать следующую информацию.

1. Общее давление пара, представляющее сумму парциальных давлений мономерных, димерных и комплексных форм хлоридов,

$$P_{\text{общ}} = P_{\text{MCl}} + P_{\text{M}_2\text{Cl}_2} + P_{\text{M}'\text{Cl}} + P_{\text{M}'_2\text{Cl}_2} + P_{\text{MM}'\text{Cl}_2} + P_{\text{LuCl}_3} + P_{\text{MLuCl}_4} + P_{\text{M}'\text{LuCl}_4}. \quad (1)$$

2. Брутто-состав пара, выраженный через парциальные давления,

$$N = \frac{\bar{P}_{\text{M}'\text{Cl}}}{\bar{P}_{\text{MCl}}} = \frac{P_{\text{M}'\text{Cl}} + 2P_{\text{M}'_2\text{Cl}_2} + P_{\text{MM}'\text{Cl}_2} + P_{\text{MLuCl}_4}}{P_{\text{MCl}} + 2P_{\text{M}_2\text{Cl}_2} + P_{\text{MM}'\text{Cl}_2} + P_{\text{MLuCl}_4}}. \quad (2)$$

3. Константы димеризации чистых щелочных галогенидов, определенные из самостоятельного эксперимента,

$$K_1 = \frac{P_{\text{MCl}}^2}{P_{\text{M}_2\text{Cl}_2}} \quad (3) \quad \text{и} \quad K_2 = \frac{P_{\text{M}'\text{Cl}}^2}{P_{\text{M}'_2\text{Cl}_2}}. \quad (4)$$

4. Константы диссоциации комплексных форм хлоридов, определенные из экспериментальных данных по двойным системам,

$$K' = \frac{P_{\text{MCl}} P_{\text{M}'\text{Cl}}}{P_{\text{MM}'\text{Cl}_2}} \quad (5); \quad K'' = \frac{P_{\text{M}'\text{Cl}} P_{\text{LuCl}_3}}{P_{\text{M}'\text{LuCl}_4}} \quad (6); \quad K''' = \frac{P_{\text{M}'\text{Cl}} P_{\text{LuCl}_3}}{P_{\text{MLuCl}_4}} \quad (7)$$

Оценив парциальное давление LuCl_3 в системе по закону Рауля, получаем уравнение

$$P_1 = P_1^0 x, \quad (8)$$

где P_1^0 — давление пара чистого LuCl_3 ;
 x — брутто-мольная доля в расплаве.

Однако прямое решение системы из восьми уравнений затруднено, поэтому мы пользовались еще одним допущением.

Суммарное давление наиболее труднолетучего щелочного галогенида $P_{M'Cl} + P_{M_2Cl_2} (P_{LiCl})$ оценивалось также по закону Рауля. С учетом этого дальнейшее решение путем несложных преобразований сводится к следующей системе уравнений:

$$N \frac{M'Cl}{MCl} = \frac{P_{M'Cl}(1 + 2\alpha) + \frac{P_{MCl} P_{M'Cl}}{K_1} + P_{M'Cl} \cdot \beta'}{P_{MCl}(1 + 2\alpha) + \frac{P_{MCl} P_{M'Cl}}{K_1} + P_{MCl} \cdot \beta''}; \quad (9)$$

$$P_{\text{общ}} = P_{M'Cl}(1 + \alpha + \beta') + P_{MCl}(1 + \beta + \beta'') + \frac{P_{MCl} \cdot P_{M'Cl}}{K_1}, \quad (10)$$

где N — брутто-состав пара, взятый в виде отношения определенных в возгоне форм хлоридов щелочных металлов, P_i — парциальные давления форм,

$$\alpha = \frac{P_{M_2'Cl_2}}{P_{M'Cl}}; \quad \beta = \frac{P_{M_2Cl_2}}{P_{MCl}}; \quad \beta' = \frac{P_{LuCl_3}}{K_{MLuCl_4}}; \quad \beta'' = \frac{P_{LuCl_3}}{K_{M'LuCl_4}}.$$

Решая совместно уравнения (9) и (10), находим парциальное давление P_{MCl} по формуле

$$P_{MCl} = \frac{-N[K_1 a + 2\alpha a K_1 + P_{\text{общ}} + K_1 a \beta''] - P_{\text{общ}} + K_1 f b}{2[N(1 + 2\alpha - b + \beta'') + b]} + \dots$$

$$\dots + \frac{\sqrt{C^2 + 4K_1 P_{\text{общ}} f [N(1 + 2\alpha - \beta + \beta'') + b]}}{2[N(1 + 2\alpha - b + \beta'') + b]}.$$

где K_1 — константа диссоциации комплекса $MM'Cl_2$;

$$f = 1 + 2\alpha + \beta';$$

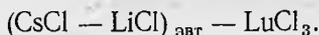
$$a = 1 + \alpha + \beta';$$

$$b = 1 + \beta + \beta'';$$

$$C = N[(K_1 a + 2\alpha a K_1 + P_{\text{общ}} + K_1 a \beta'') - P_{\text{общ}} + K_1 f b],$$

а зная константы димеризации и диссоциации комплексных хлоридов, находим парциальные давления оставшихся хлоридов.

Таким образом был рассчитан состав пара в системе



Для измерения давления насыщенного пара нами был использован метод точки кипения [9].

Не останавливаясь детально на конструктивных особенностях метода, отметим лишь, что мы использовали эту же установку для определения брутто-состава пара, а также для снятия кривых охлаждения в изучаемой системе.

Чувствительность выбранных нами методов анализа позволяла собирать небольшие по весу возгоны $5 \div 10$ мг, что составляет лишь

2÷3% от веса исходной конденсированной фазы. Определение щелочных галогенидов проводилось методом фотометрии пламени на спектрофотометре фирмы «Zeiss», определение РЗЭ — трилометрически с арсеноза I в качестве индикатора [10]. Синтез исходных хлоридов осуществлялся по методике, описанной ранее [11].

Значения давления насыщенного пара над чистыми хлоридами, а также над их смесями в системе $\text{LuCl}_3\text{—}(\text{CsCl—LiCl})_{\text{эвт}}$ для различных составов в зависимости от температуры хорошо описываются усредненными уравнениями вида $\lg P_{\text{мм рт. ст.}} = A - \frac{B}{T^{\circ}\text{К}}$, параметры которых приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения коэффициентов A и B в уравнении $\lg P = A - \frac{B}{T^{\circ}\text{К}}$

Соединение (состав, мол. %) LuCl_3	A	B	Температурный интервал, $^{\circ}\text{К}$
LuCl	9,1845	10646	1250—1570
25	8,6142	9319	1205—1459
50	8,1775	9816	1221—1440
68	8,6825	9671	1211—1502
LiCl	7,9400	8144	1220—1540
CsCl_3	8,3720	8562	1300—1600

На изотермах давлений для исследуемой системы имеет место отрицательное отклонение от закона Рауля во всем интервале исследованных составов и температур. Последнее обстоятельство принято объяснять образованием в расплаве соединений, что указывает на сильное взаимодействие компонентов в расплаве, а, возможно, и в паре. Чтобы более уверенно судить о характере взаимодействий в парах, необходимы данные по бруто-составу пара.

В качестве бруто-характеристики состава пара в системе $(\text{LiCl—CsCl})_{\text{эвт}}\text{—LuCl}_3$ оказалось возможным определить две независимые величины $N_1 = \frac{n_{\text{LuCl}_3}}{n_{\text{LiCl}} + n_{\text{CsCl}}}$ и $N_2 = \frac{n_{\text{CsCl}}}{n_{\text{LiCl}}}$, усредненные данные для которых приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения N_1 и N_2 в системе $(\text{CsCl—LiCl})_{\text{эвт}}\text{—LuCl}_3$

LuCl_3 в расплаве, мол. %	N_1	N_2
25	$0,21 \pm 0,03$	$0,58 \pm 0,54$
50	$0,99 \pm 0,04$	$0,73 \pm 0,05$
68	$1,36 \pm 0,4$	$0,86 \pm 0,19$

Независимость величин N_1 и N_2 от температуры для состава, содержащего 50 мол. % LuCl_3 , была дополнительно доказана анализом возгонов, полученных в эффузионной установке (эффузия в вакуум $P = 5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст., диаметр эффузионного отверстия 0,5 мм) при температурах 973—1000°К. Температура 973°К является точкой плавления состава, содержащего 50 мол. % LuCl_3 .

Для качественной проверки экспериментальных данных на термодинамическую согласованность с законами Гиббса—Коновалова по-

строена изотерма общего давления от состава конденсированной фазы $P=f(x)$, а также с привлечением данных по брутто-составу, зависимость $P=f(y)$ давления паров от концентрации LuCl_3 в паровой фазе. Как видно из рис. 1, кривая $P=f(y)$ во всем интервале концентраций располагается слева от кривой $P=f(x)$.

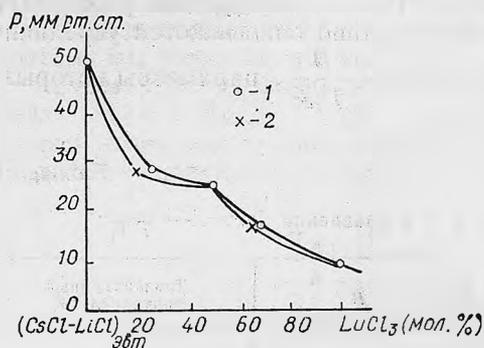


Рис. 1. Изотерма общего давления от состава расплава (1) и от концентрации LuCl_3 (2) в паровой фазе.

Расчетные данные приведены в табл. 3.

В табл. 4 дано относительное содержание в паре двойного соединения $\frac{P_{\text{LiLuCl}_4}}{P_{\text{общ}}}$; $\frac{P_{\text{CsLuCl}_4}}{P_{\text{общ}}}$ в системе $(\text{CsCl} - \text{LiCl})_{\text{эвт}} - \text{LuCl}_3$.

Таблица 3

Давление и состав пара в системе $(\text{CsCl} - \text{LiCl})_{\text{эвт}} - \text{LuCl}_3$. Состав 25 мол. % LuCl_3

$P_{\text{общ}}$	P_{LiCl}	$P_{\text{Li}_2\text{Cl}_2}$	P_{CsCl}	$P_{\text{Cs}_2\text{Cl}_2}$	P_{LiLuCl_4}	P_{CsLuCl_4}	P_{CsLiCl_2}	P_{LuCl_3}	$T, ^\circ\text{K}$
0,1087	0,3054	0,01624	0,01396	0,00059	0,03500	0,00230	0,00918	0,00084	973
0,5272	0,15170	0,06370	0,07119	0,00264	0,17600	0,01642	0,03702	0,00837	1048
2,0700	0,55380	0,31360	0,29710	0,00420	0,63740	0,08900	0,11490	0,05982	1123
0,1300	0,02500	0,04000	0,00700	0,00003	0,05800	0,00200	0,00397	0,00200	973
0,5800	0,11150	0,11500	0,07300	0,00070	0,26400	0,03400	0,02700	0,01800	1048
2,1200	0,43170	0,32600	0,28400	0,03100	1,01700	0,17400	0,08500	0,12200	1123

Таблица 4

Содержание в паре двойных соединений, % от общего давления

$T, ^\circ\text{K}$	Состав 25 мол. % LuCl_3		Состав 50 мол. % LuCl_3	
	LiLuCl_4	CsLuCl_4	LiLuCl_4	CsLuCl_4
973	32,2	2,1	44,6	2,5
1048	33,4	3,1	45,5	5,9
1123	30,8	4,3	48,2	8,2

* Пренебрежение тримером Li_3Cl_3 не приведет к большой ошибке в расчетах ввиду его малого содержания в паре.

Обращает на себя внимание сравнительно небольшое изменение концентрации комплексных соединений в широком интервале температур.

Последнее обстоятельство может быть объяснено конкурирующим влиянием константы равновесия $K_p = \frac{P_{\text{MCl}} P_{\text{LuCl}_3}}{P_{\text{MLuCl}_4}}$ и общего давления $P_{\text{общ}}$ в системе.

Таблица 5

Давление и состав пара в системах $(\text{CsCl}-\text{LiCl})_{\text{эвт}}-\text{LuCl}_3$

$P_{\text{общ}}$	P_{LiCl}	$P_{\text{Li}_2\text{Cl}_2}$	P_{CsCl}	$P_{\text{Cs}_2\text{Cl}_2}$	P_{LiLuCl_4}	P_{CsLuCl_4}	P_{CsLiCl_2}	P_{LuCl_3}	$T, ^\circ\text{K}$
60,9	9,1	1,9	9,3	0,1	15,1	8,2	2,7	14,5	1379
36,6	5,8	1,5	6,8	0,1	11,5	6,3	0,8	7,9	1333
22,0	4,5	1,7	0,4	—	10,4	0,4	0,4	4,2	1290
LuCl ₃ —LiCl									
59,8	19,9	9,1	—	—	20,8	—	—	10,0	1379
37,6	11,7	6,0	—	—	14,5	—	—	5,4	1333
23,7	6,8	4,0	—	—	10,0	—	—	2,9	1290
LuCl ₃ —CsCl									
70,5	—	—	31,8	1,5	—	26,2	—	11	1379
41,4	—	—	18,4	0,8	—	16,3	—	5,9	1333
24,4	—	—	10,7	0,4	—	10,1	—	3,2	1290

В табл. 5 приведены расчетные данные по составу пара для температур 1379, 1333, 1290°K и эквимолекулярных составов в системах:



По данным табл. 5 рассчитано суммарное содержание в паре комплексных соединений редкоземельного хлорида в парах тройной и двойных систем в процентах от общего давления (табл. 6).

Таблица 6

Система	Содержание в паре комплексных соединений, % от общего давления		
	$(\text{CsCl} - \text{LiCl})_{\text{эвт}} - \text{LuCl}_3$	$\text{LuCl}_3 - \text{LiCl}$	$\text{LuCl}_3 - \text{CsCl}$
$T, ^\circ\text{K}$	$\frac{P_{\text{LiLuCl}_4} + P_{\text{CsLuCl}_4}}{P_{\text{общ}}}$	$\frac{P_{\text{LiLuCl}_4}}{P_{\text{общ}}}$	$\frac{P_{\text{CsLuCl}_4}}{P_{\text{общ}}}$
1379	38,2	34,8	37,2
1333	48,7	38,6	39,4
1290	49,1	42,2	41,5

Из данных табл. 5 видно, что суммарное содержание комплексных форм редкоземельного хлорида в парах тройной системы выше, чем в парах сравниваемых бинарных систем.

Кроме того, доля литиевой формы (см. табл. 5) редкоземельного хлорида в парах тройной системы оказывается почти равной доле ее в бинарной системе $\text{LuCl}_3 - \text{LiCl}$, хотя и содержание LiCl в расплаве тройной системы меньше, чем в расплаве бинарной системы.

Этот факт, по-видимому, можно объяснить конкуренцией прочности образующихся в паровой фазе соединений LiLuCl_4 и CsLuCl_4 .

Выводы

1. Предложен метод расчета состава пара тройной системы хлоридов.
2. Методом точки кипения измерено общее давление, и анализом возгонов определен брутто-состав пара в системе $(\text{CsCl}-\text{LiCl})_{\text{эвт}}-\text{LuCl}_3$.
3. Анализ литературных данных по составу пара в системах $\text{LuCl}_3-\text{LiCl}$, $\text{LuCl}_3-\text{CsCl}$ приводит к выводу, что суммарное содержание комплексных форм редкоземельного хлорида в парах тройной системы выше, чем в парах сравниваемых бинарных систем.

Литература

- [1] Г. И. Новиков, В. А. Шнып. ЖФХ, **46**, 12, 2961 (1971). [2] В. А. Шнып, Г. И. Новиков. ЖФХ (в печати). [3] Ф. Г. Гаврюченков, Г. И. Новиков. ЖНХ, **10**, 8 (1965). [4] Г. И. Новиков, Ф. Г. Гаврюченков. ЖНХ, **10**, 7 (1965). [5] Ф. Г. Гаврюченков, Г. И. Новиков. Вестн. Ленингр. ун-та, **4**, 1 (1966). [6] Г. И. Новиков, В. Д. Толмачева. ЖНХ, **10**, 12, 2712 (1965). [7] Г. И. Новиков, Ф. Г. Гаврюченков. ЖНХ, **10**, 12 (1965). [8] S. R. Austin, T. Matsushima. Z. anorg. Chemie., **373**, 133 (1970). [9] Г. И. Новиков, О. Г. Поляченко. ЖНХ, **6** (1961). [10] В. Г. Пешков. Вестн. Моск. гос. ун-та, сер. хим., **4** (1961). [11] Г. И. Новиков, В. Д. Толмачева. ЖНХ, **38** (1965). [12] L. Brewer. Chem. Rev., **61**, 4, 425 (1961).