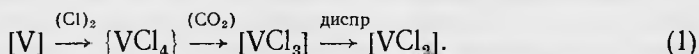


С. Е. Орехова, А. К. Баев, Л. Н. Сидоров, В. А. Давыдов

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ ХЛОРИД КАЛИЯ — ДИХЛОРИД ВАНАДИЯ

Настоящая работа представляет собой часть исследования целого ряда двойных систем, один из компонентов которых KCl, а второй — дихлориды марганца, железа, кобальта и никеля.

Дихлорид ванадия синтезировался в несколько стадий по следующей схеме [1—3]:



Смеси с различным мольным содержанием хлорида калия готовились в атмосфере сухого воздуха, а затем проплавливались в герметизированных ампулах.

Давление насыщенного пара в системе KCl—VCl₂ измерено методом точки кипения [4] над расплавами с содержанием 25, 50 и 75 мол. % KCl. Полученные данные хорошо описываются уравнениями:

$$25 \text{ мол. \% KCl } \lg P = 8,520 \pm 0,420 - \frac{9586,3 \pm 327}{T} \quad (990 - 1100^\circ K),$$

$$50 \text{ мол. \% KCl } \lg P = 8,892 \pm 0,420 - \frac{10034,7 \pm 327}{T} \quad (990 - 1100^\circ K),$$

$$75 \text{ мол. \% KCl } \lg P = 8,823 \pm 0,420 - \frac{9895,2 \pm 327}{T} \quad (970 - 1100^\circ K).$$

Брутто-состав пара в системе определялся на базе метода точки кипения. Возгоны конденсировались в холодной части пробирки, по окончании опыта пробирка разрезалась и анализировался возгон на содержание калия и ванадия. Количество калия определялось методом фотометрии пламени [5], количество ванадия — восстановлением двухвалентным железом с фенилантраниловой кислотой в качестве индикатора [6]. Величина N оказывается независимой от температуры, как и в случае ранее изученных систем [7]. Полученные данные представлены в табл. 1.

Анализ экспериментальных данных приводит к выводу о существовании в паре комплексного соединения K₂VCl₃. В пользу такого предположения говорят независимость величины N и наличие отрицательных отклонений от закона Рауля на линиях изотерм. Кроме того, близость свойств дихлоридов элементов первой вставной декады — компонентов изучаемых систем — позволяет предположить аналогию их поведения и в газовой фазе. В литературе имеются сведения о существовании комплексных парообразных соединений KFeCl₃, KCoCl₃, KNiCl₃.

Таблица 1

Значения величины N в системе $KCl-VCl_2$

Состав расплава, мол. % KCl					
25		50		75	
$T, ^\circ C$	N	$T, ^\circ C$	N	$T, ^\circ C$	N
995,0	1,19	998,0	0,47	1011,9	0,11
998,7	1,16	1023,0	0,43	1026,0	0,14
1003,3	1,03	1034,7	0,45	1042,0	0,18
1027,4	1,33	1049,8	0,45	1059,6	0,20
1050,0	1,24	1052,0	0,49	1061,1	0,10
1075,6	1,12	1080,6	0,52	1089,3	0,17
1080,0	1,14	1090,3	0,34	1100,0	0,13
				1104,5	0,18
Ср. = $1,17 \pm 0,08$		Ср. = $0,45 \pm 0,04$		Ср. = $0,15 \pm 0,03$	

Для подтверждения этого предположения нами проведено масс-спектрометрическое изучение системы $KCl-VCl_2$.

Масс-спектры системы были получены на приборе МИ-1305 при токе эмиссии 1 ма, ионизирующем напряжении 5 Нэв. Испарение препарата проводилось из молибденового тигля, температура измерялась посредством платино-платинородиевой термопары. Исследовался состав с эквимольным содержанием компонентов.

Таблица 2

Масс-спектр системы $KCl-VCl_2$ при температуре $927^\circ K$

Ион и массовое число		K_{39}^+	Cl^+		V_{51}^+	KCl^+		VCl_{102}^+	K_2Cl^+	
			35	37		74	76		113	115
Абсолютная интенсивность, в	интенсивность	2,14	0,170	0,060	0,021	0,117	0,045	0,010	0,138	0,060
Относительная интенсивность	интенсивность	100	7,94		0,98	5,50		0,47	6,45	
Ион и массовое число		VCl_3^+	$VCl_2^+ + KVC l_2^+$	$VCl_2^+ + \binom{35}{35}$	$VCl_2^+ + \binom{35}{37}$	$VCl_2^+ + \binom{37}{37}$	VCl^+			
		156	160	121	123	125	86	88		
Абсолютная интенсивность, в	интенсивность	0,006	0,003	0,017	0,007	0,005	0,022	0,007		
Относительная интенсивность	интенсивность	0,28		0,79	0,33	0,23	1,03			

Масс-спектр системы $KCl-VCl_2$ в начале опыта при температуре $927^\circ K$ дан в табл. 2. Грубая оценка активности KCl по отношению K^+/K_2Cl^+ приводит к величине 0,3. Масс-спектр чистого KCl взят из работы [8] и приведен в табл. 3.

$$a = \frac{P_{KCl}}{P_{KCl}^0} = \frac{K_P \frac{P_{K_2Cl_2}}{P_{KCl}}}{K_P \frac{P_{K_2Cl_2}^0}{P_{KCl}^0}}, \quad (2)$$

так как

$$2KCl = K_2Cl_2 \text{ и } K_P = \frac{P_{K_2Cl_2}}{P_{KCl}^2} \quad (3)$$

Таблица 3

Масс-спектр KCl				
Ион	K^+	KCl^+	K_2Cl^+	$K_3Cl_2^+$
Относительная интенсивность	1110	186	238	0,64

После выражения давления через интенсивности ионных токов в соответствии с соотношением

$$P_{KCl} = K_{K^+(KCl)} T I_{K^+(KCl)} \quad (4)$$

получаем

$$a = \frac{\frac{I_{K_2Cl^+}}{I_{K^+}}}{\frac{I_{K_2Cl^+}^0}{I_{K^+}^0}} = \frac{\frac{6,45}{100}}{\frac{238}{1100}} = 0,3. \quad (5)$$

Еще более высокое значение активности KCl получаем при расчете по иону KCl^+ .

Таким образом, повышенное содержание иона K^+ в масс-спектре системы $KCl-VCl_2$ относительно масс-спектра чистого KCl (см. табл. 2, 3) объяснить наличием в газовой фазе каких-либо комплексных молекул над системой на первый взгляд представляется затруднительным, так как из значения активности KCl, равной 0,3, не видно сильных отрицательных отклонений от закона Рауля, следовательно, трудно ожидать сильного взаимодействия компонентов системы.

Как видно из табл. 2, наличие у хлора двух изотопов приводит к перекрыванию ионов $KVCl^{+35}$ и VCl_2^{+37} , а также ионов $KVCl_2^{+35}$ и VCl_3^{+37} , причем, согласно изотопному составу, интенсивности ионов VCl_2^+ и VCl_3^+ должны быть следующими:

$$1) VCl_2^{+35} \quad VCl_2^{+35(35)} \quad VCl_2^{+35(37)} \quad VCl_2^{+37},$$

$$[(0,75) + (0,25)]^2 = \frac{0,5625}{(0,75)^2} \frac{0,3750}{2(0,75)(0,25)} + \frac{0,0625}{(0,25)^2} \quad (6)$$

или в относительных единицах $\quad 10 \quad 6,7 \quad 1,1;$

$$2) VCl_3^{+35} \quad VCl_3^{+35(35)} \quad VCl_3^{+35(37)} \quad VCl_3^{+37(35)} \quad VCl_3^{+37(37)},$$

$$(0,75 + 0,25)^3 = \frac{0,422}{(0,75)^3} + \frac{0,422}{3(0,75)^2(0,25)} + \frac{0,141}{3(0,75)(0,25)^2} + \frac{0,016}{(0,25)^3} \quad (7)$$

или в относительных единицах $\quad 10 \quad 10 \quad 3,3 \quad 0,4.$

Прямым доказательством наличия в газовой фазе комплексных молекул было бы присутствие в масс-спектре системы $KCl-VCl_2$ иона с массовым числом 127, что соответствовало бы иону $KVCl_{37}^+$, но зарегистрировать ион $KVCl_{37}^+$ с точностью $\sim 0,002$ не удалось. Попытка увеличить интенсивности к успеху не привела ввиду того, что система разгоняется к дихлориду ванадия.

Таблица 4

Масс-спектр системы $KCl-VCl_2$ при температуре 954°K

Ион и массовое число		K_{39}^+	Cl^+		V_{51}^+	KCl^+		$VOCl_{102}^+$	K_2Cl^+	
			35	37		74	76		113	115
Абсолютная интенсивность, в	интенсивность	3,30	0,100	0,034	0,126	0,083	0,033	—	0,008	0,004
Относительная интенсивность	интенсивность	100	3,03		3,82	2,52			0,24	

Ион и массовое число		VCl_3^+	$VCl_3^+ KVCl_2^+$	VCl_2^+	VCl_2^+	$VCl_2^+ KVCl^+$	VCl^+	
		156	160	121	123	125	86	88
Абсолютная интенсивность, в	интенсивность	0,025	0,008	0,077	0,049	0,014	0,105	0,034
Относительная интенсивность	интенсивность	0,76	0,24	2,33	1,48	0,42	3,18	

Масс-спектр системы $KCl-VCl_2$ при температуре 954°K дан в табл. 4. Он также не дает возможности для однозначного ответа о присутствии в паре комплексных молекул $KVCl_3$, $KVCl_4$, вернее говоря, о присутствии в масс-спектре ионов $KVCl^+$, $KVCl_2^+$.

При дальнейшем повышении температуры до 1019°K интенсивности всех ионов, содержащих K, упали до нуля. Масс-спектр системы при этой температуре приведен в табл. 5, из которой видно, что относительное содержание иона с массовым числом 125 ($VCl_2^+ \binom{37}{37}$ или $KVCl^+$) понизилось до величины 1,2 (в ряду VCl_2), что почти соответствует интенсивности иона с массовым числом 125 в ряду VCl_2 , полученной из данных по изотопному составу $\rightarrow 1,1$. Таким образом, повышенное содержание в масс-спектре иона с массовым числом 125 при более низких температурах (см. табл. 4), когда в масс-спектре системы присутствует ион K^+ , может свидетельствовать о наличии иона $KVCl_{35}^+$ с интенсивностью 0,006 в.

Таблица 5

Масс-спектр системы $KCl-VCl_2$ при температуре 1019°K

Ион и массовое число	KCl_{121}^+	VCl_{123}^+	VCl_{125}^+	VCl_{86}^+	VCl_3^+	
					156	160
Абсолютная интенсивность, в	0,025	0,016	0,003	0,005	0,007	0,002
Относительная интенсивность	10	6,4	1,2			

В табл. 6 даны интенсивности ионов K^+ и $VCl_2^+ \binom{35}{35}$, т. е. массовое число равно 121, в ходе опыта. Из этой таблицы видно, что в результате разгонки системы $KCl-VCl_2$ к VCl_2 интенсивность иона $VCl_2^+ \binom{35}{35}$

Интенсивности ионов K^+ и $VCl_2^{(35)}$ в ходе опыта

Время с начала опыта, ч	T, °K	Абсолютная интенсивность, в	
		K_{39}^+	VCl_{121}^+
4	866	0,200	—
6	901	0,860	0,006
7	927	2,14	0,017
8	954	3,30	0,077
9	984	2,50	0,044
11	1019	—	0,025

уменьшилась, что не должно происходить в случае только одного источника происхождения иона $VCl_2^{(35)}$, а именно — молекулы VCl_2 .

Таким образом, ионы $KVCl^+$ однозначно обнаружить не удалось ввиду наложения линий $VCl_2^{(37)}$ и $KVCl^+$. В пользу существования комплексных молекул говорят следующие косвенные данные:

1) повышенное значение относительной интенсивности (1,8) иона с массовым числом 125 (в ряду VCl_2) по сравнению со значением интенсивности, вытекающим из данных по изотопному составу;

2) в период исчезновения иона K^+ уменьшается интенсивность иона $VCl_2^{(35)}$ (см. табл. 6), что в принципе может свидетельствовать о наличии двух источников происхождения иона VCl_2^+ (VCl_2 и $KVCl_3$).

Следует отметить также, что масс-спектрометрическое изучение системы $KCl-VCl_2$ осложнено тем обстоятельством, что дихлорид ванадия — вещество легко гидролизующееся и окисляющееся на воздухе. Отсутствие в лаборатории масс-спектрометрии специального оборудования для исследования гигроскопичных веществ не позволило провести изучение состава пара в системе в условиях, близких к условиям проведения тензиметрических опытов.

Система $KCl-VCl_2$ была выбрана нами для масс-спектрометрического исследования ввиду того, что здесь следовало ожидать наличия устойчивого комплексного соединения, так как летучести компонентов близки между собой. К сожалению, из-за прошедшего гидролиза перекрывания пиков за счет изотопов хлора и разгонки системы в VCl_2 в результате масс-спектрометрического исследования не удалось получить прямых доказательств существования комплексного соединения.

Однако анализ экспериментальных данных, полученных в результате тензиметрического изучения, и косвенные данные, полученные при масс-спектрометрическом изучении системы, дают основание считать существование комплексного соединения $KVCl_3$ доказанным.

Система $KCl-VCl_2$ занимает особое место среди исследованных нами систем, потому что давления компонентов сравнимы между собой. Это обстоятельство вызывает определенные трудности при расчете состава пара в системе. Пренебречь давлением ни одного из компонентов пара нельзя, а для нахождения парциальных давлений всех компонентов необходимо пять уравнений. Первые четыре имеют вид:

$$P_{\text{общ}} = P_A + P_B + P_{AB} + P_{A_2} + P_{B_2}; \quad (8)$$

$$K_1 = \frac{P_A^2}{P_A}; \quad (9)$$

$$K_2 = \frac{P_B^2}{P_{B_2}}; \quad (10)$$

$$N = \frac{P_A + P_{AB} + 2P_{A_2}}{P_B + P_{AB} + 2P_{B_2}} \quad (11)$$

Для нахождения пятого уравнения, связывающего исходные величины, мы воспользовались методом, предложенным Новиковым и Гаврюченковым [9]. Путем дифференцирования по брутто-молярной доле расплава уравнений для общего давления, брутто-состава пара, константы диссоциации АВ (K_1) и констант димеризации (K_2 и K_3) индивидуальных хлоридов при постоянной температуре находим зависимость изменения этих величин от изменения состава расплава. Путем математических преобразований получаем пятое уравнение для решения системы, включающее только производные $\partial P/\partial \bar{x}$ и $\partial N/\partial \bar{x}$, которые определяются по экспериментальным данным:

$$\left. \frac{\partial P}{\partial \bar{x}} \right| \frac{\partial N}{\partial \bar{x}} = \frac{(P_A - P_B + 2P_{A_2} - 2P_{B_2})(P_B = P_{AB} + 2P_{B_2})}{(P_A + 4P_{A_2}) + (P_B + 4P_{B_2})N} \quad (12)$$

Величины значений $\partial P/\partial \bar{x}$ при различных температурах и $\partial N/\partial \bar{x}$ определялись графически. Выражения $P(x)$ и $N(x)$ имеют вид:

$$P(x) = x^4 \lambda_4 + x^3 (\lambda_3 - 150 \lambda_4) + x^2 (\lambda_2 - 75 \lambda_3 + 6875 \lambda_4) + x (\lambda_1 + 25 \lambda_2 + 1250 \lambda_3 - 93750 \lambda_4) + \lambda_0; \quad (13)$$

$$N(x) = 1,1 - 0,26(x - 25) + 2,8 \cdot 10^{-4}(x - 25)(x - 50) - 2,13 \cdot 10^{-6} \cdot (x - 25)(x - 50)(x - 75). \quad (14)$$

При дифференцировании получаем:

$$\begin{aligned} \frac{\partial P}{\partial \bar{x}} = & 4x^3 \lambda_4 + 3x^2 (\lambda_3 - 150 \lambda_4) + 2x (6875 \lambda_4 - 75 \lambda_3 + \lambda_2) + \\ & + (\lambda_1 - 25 \lambda_2 + 1250 \lambda_3 - 93750 \lambda_4); \end{aligned} \quad (15)$$

$$\frac{\partial N}{\partial \bar{x}} = -6,4 \cdot 10^{-6} x^2 + 1,2 \cdot 10^{-3} x - 0,2957. \quad (16)$$

Значения коэффициентов λ_0 , λ_1 , λ_2 , λ_3 и λ_4 представлены в табл. 7.

Таблица 7

Значения коэффициентов

$T, ^\circ\text{C}$	λ_0	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4
993	1,057	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$2,03 \cdot 10^{-7}$	$4,12 \cdot 10^{-8}$
1043	2,085	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-8}$	$6,4 \cdot 10^{-8}$
1052	2,339	$9,04 \cdot 10^{-3}$	$5,92 \cdot 10^{-5}$	$1,61 \cdot 10^{-6}$	$4,17 \cdot 10^{-8}$
1060	2,625	$7,52 \cdot 10^{-3}$	$1,04 \cdot 10^{-5}$	$4,16 \cdot 10^{-7}$	$6,89 \cdot 10^{-8}$
1078	3,305	$4,64 \cdot 10^{-3}$	$1,36 \cdot 10^{-4}$	$1,04 \cdot 10^{-6}$	$8,97 \cdot 10^{-8}$
1097	4,160	$3,88 \cdot 10^{-3}$	$1,65 \cdot 10^{-4}$	$7,46 \cdot 10^{-7}$	$9,96 \cdot 10^{-8}$

Уравнение (12) решали совместно с уравнениями (8—11). Решение системы уравнений (12, 8—11) произведено на счетно-вычислительной машине «Минск-22». Уравнение (12) справедливо только для одного состава системы, при котором выполняется условие

$$\partial P_{AB}/\partial \bar{x} = 0. \quad (17)$$

Данные по составу пара над расплавом, содержащим 50 мол. % VCl_2 , полученные в результате расчета, представлены в табл. 8.

По наклону и положению прямой на графике зависимости

$$\lg K_p = f\left(\frac{1000}{T^\circ, K}\right)$$

вычислены термодинамические характеристики процесса

$$(KVC l_4) = (KCl) + (VCl_2), \quad (18)$$

равные ΔH_T° — 43,8 ккал/моль и ΔS_T° — 21,4 э. е.

Таблица 8

Состав пара в системе VCl_2 — KCl . Состав расплава 50 мол.% VCl_2

$T, ^\circ C$	Давление, атм $\cdot 10^2$						$K_p \cdot 10^3$	$\lg K_p$
	общее	KCl	K_2Cl_2	VCl_2	V_2Cl_4	$KVC l_3$		
993	1,295	0,409	0,00419	0,112	0,000326	0,769	0,598	—3,223
1043	2,422	0,762	0,00842	0,223	0,000652	1,445	1,171	—2,931
1052	2,717	0,818	0,0109	0,268	0,000687	1,6121	1,360	—2,866
1060	3,014	0,949	0,0120	0,277	0,000860	1,781	1,476	—2,830
1078	3,707	1,289	0,0150	0,295	0,00129	2,107	1,802	—2,744
1097	4,561	1,641	0,0167	0,363	0,00153	2,535	2,348	—2,629

При расчете состава пара в системе KCl — VCl_2 мы предполагали в паре наличие димеров обоих компонентов. Доказанное существование парообразных димеров у хлоридов элементов, близких по свойствам дает основание предполагать наличие молекул V_2Cl_4 в паре. Величина ΔH_T° димеризации VCl_2 оценена нами на основании коррелятивной связи между теплотами сублимации и димеризации хлоридов. Величины этих теплот взяты из работ [10—16]. Взаимосвязь теплот сублимации и димеризации хлоридов элементов первой вставной декады показана на рис. 1.

Оцененная нами величина $\Delta H_{\text{дим}}^\circ$ для VCl_2 равна 34 ккал/моль, $\Delta S_{\text{дим}}^\circ$ для VCl_2 принята равной 32 э. е. по аналогии с имеющимися данными для дихлоридов Cr , Mn , Fe , Co и Ni .

Полученные термодинамические характеристики, точнее ΔS_T° , процесса (18) отличаются от характеристик процессов образования аналогичных парообразных комплексных соединений. Как уже отмечалось, при расчете состава пара в данной системе мы столкнулись с определенными трудностями, преодоление которых вызвало необходимость прибегнуть к сложной математической обработке данных.

То, что величина ΔS_T° отличается от обычной — 30—32 э. е. — для аналогичных процессов вызвано, вероятно, неточностями при составлении уравнений кривых общего давления и брутто-состава пара в зависимости от изменения состава расплава и дифференцировании их. Эти неточности вызваны специфическими трудностями при определении вида кривой при таком количестве экспериментальных точек.

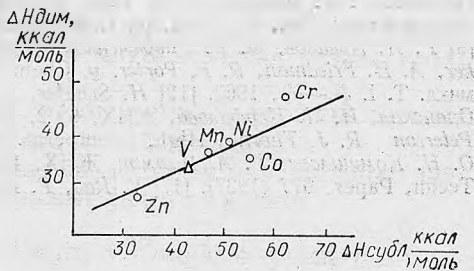


Рис. 1. Взаимосвязь теплот сублимации и димеризации хлоридов элементов первой вставной декады.

Учитывая аналогию процессов образования паробразных комплексов соединений, мы пересчитали термодинамические характеристики процесса (18), приняв ΔS_T° реакции 32 э. е. (средняя величина рассчитанных значений для процессов комплексообразования в системах $\text{MnCl}_2\text{—KCl}$, $\text{FeCl}_2\text{—KCl}$, $\text{CoCl}_2\text{—KCl}$ и $\text{NiCl}_2\text{—KCl}$). Это позволяет сравнивать полученные характеристики прочности комплексных соединений в исследованных системах. Рассчитанная ΔH_T° процесса (18) равна $59,9 \pm 2$ ккал/моль.

Выводы

1. Методом точки кипения измерено давление насыщенного пара в системе KCl—VCl_2 над расплавами с различным молярным содержанием компонентов, определен состав пара.
2. Проведено масс-спектрометрическое изучение состава пара в системе. Получены косвенные доказательства существования газообразного комплексного соединения KVCl_3 .
3. Рассчитан состав пара в системе и определены термодинамические характеристики процесса диссоциации газообразного комплексного соединения KVCl_3 .

Литература

- [1] D. Ruff, H. Zichfett. Ber. deutsch. Ch., 44, (1911). [2] E. Roscol, Zieb. ang. Chem. Pharm., 5, Phil. Trans., a) 158, 1: в) 159, II, 689, 1868, [3] I. Meyer, R. Backa, Z. anorg. Ch., 135, 177 (1924). [4] Г. И. Новиков, О. Г. Поляченко. ЖНХ, 6 (1961). [5] Н. С. Полуэктова. Методы анализа по фотометрии пламени. М., 1959. [6] Сб.: Анализ минерального сырья. Под ред. Ю. Н. Книпович, Ю. В. Морачевского. Л., 1956. [7] С. Е. Орехова, Г. И. Новиков, А. К. Баев. Расширенные тез. докл. 5-й Всесоюз. конф. по калориметрии, 396. М., 1971. [8] I. Berkowitz, W. A. Chupka, g. Chem. Phys., 29, (1958) [9] Г. И. Новиков, Ф. Г. Гаврюченков. ЖНХ, 10, 7, 1668 (1965) [10] R. C. Schoonmaker, A. H. Friedman, R. F. Porter. y. Chem. Phys., 31, 1586 (1959). [11] Справочник химика. Т. I. Л.—М., 1962. [12] H. Schäfer, Z. anorg. allg. Chem., 278 (1955). [13] М. А. Оранская, И. Л. Перфилова. ЖНХ, 6, 2, (1961). [14] Skana'an, J. R. mcCreary, D. E. Peterson, R. J. Thorn, High. Temperat. Sci., 1, 2, 222 (1969) [15] О. Г. Поляченко, О. Н. Қомишилова, Г. А. Цирман. ЖНХ, 14 (1969). [16] H. Doerner, H. S. Bur of mines Techn. Paper, 577 (1937). [17] V. Rao, P. Kusch, y. Chem. Phys., 34, 3 (1961).