

Ю.Б. Патрикеев, Г.И. Новиков
Н.В. Бадовская, Н.Г. Рошина

ТЕНЗИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $\text{LiCl}-(\text{Nd}, \text{Ho})\text{Cl}_3$

В ранее проводившихся работах по термодинамическому исследованию двойных систем $\text{LiCl}-\text{MeCl}_3$ ($\text{Me}=\text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$) для исследования были выбраны редкоземельные элементы (${}_{71}\text{La}, \text{Gd}$) и Y , имеющие наиболее устойчивые f^0 и f^7 электронные конфигурации.

Результаты работ подтвердили уже известное положение о существовании в паре комплексного соединения LiMeCl_4 . Такие же результаты были получены в работе [1] для системы $\text{LiCl}-\text{LuCl}_3$ (Lu имеет также наиболее устойчивую f^{14} конфигурацию).

В этой работе сделана попытка уточнить, является ли данная форма комплексного соединения характерной и для р.з.э., имеющих наименее устойчивые электронные конфигурации $7 \leq n_f \leq 14$ [2], $\text{Nd}-4f^4 5d^0 6s^2$ и $\text{Ho}-4f^{11} 5d^0 6s^2$.

Нами было измерено давление и состав насыщенного пара в системе $\text{LiCl}-(\text{Nd}, \text{Ho})\text{Cl}_3$ в интервале $950-1200^\circ\text{C}$ с помощью видоизмененного варианта метода точки кипения. Методика измерения и аппаратное оформление описаны в работе [3]. Были использованы LiCl марки о.ч., а также NdCl_3 и HoCl_3 , полученные и очищенные по способу, описанному в работе [4]. Все операции по приготовлению и загрузке смесей проводили в сухой камере. Давление насыщенного пара измеряли с помощью манометра МЧР-3, температуру — стандартной платино-платинородиевой термопарой.

В работе исследовались смеси с молярным содержанием NdCl_3 : 29,7; 53,0 и 74,3, а также HoCl_3 : 24,74; 48,11 и 74,44%.

Данные по давлению насыщенного пара индивидуальных хлоридов NdCl_3 и HoCl_3 взяты из работы [5].

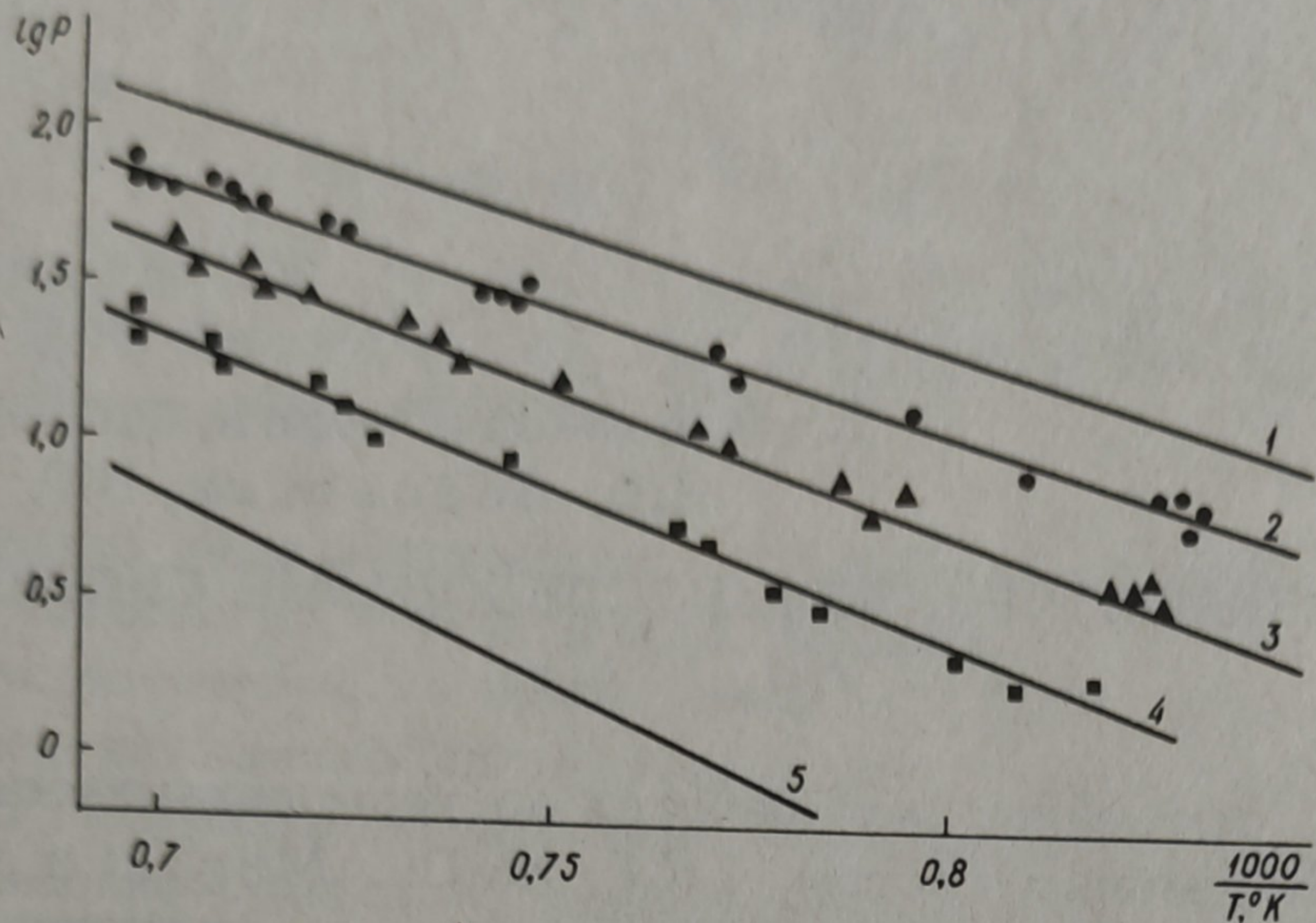


Рис. 1. Общее давление насыщенного пара в системе NdCl_3 -- LiCl :
 1-- LiCl ; 2--29,7% NdCl_3 ; 3--53%
 NdCl_3 ; 4--74,3% NdCl_3 ; 5--
 NdCl_3 .

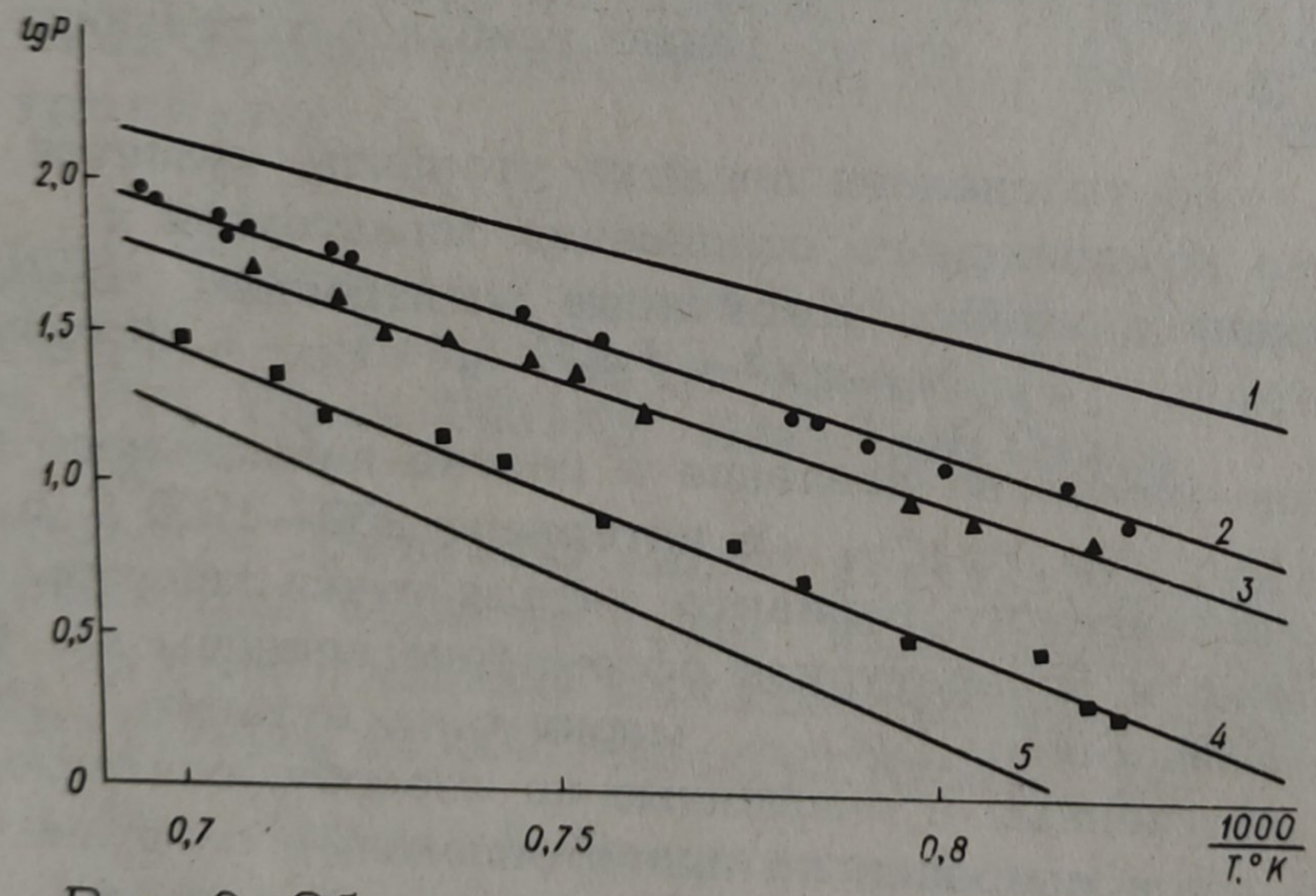


Рис. 2. Общее давление насыщенного пара в системе LiCl -- HoCl_3 :
 1-- LiCl ; 2-- 24,74% HoCl_3 ; 3--48,11%
 HoCl_3 ; 4--74,4% HoCl_3 ; 5-- HoCl_3 .

На рис. 1,2 представлены данные по общему давлению насыщенного пара в виде зависимости $\lg P_{\text{мм рт.ст}} = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

На основании этих данных методом наименьших квадратов рассчитаны коэффициенты уравнения $\lg P = -\frac{A}{T} + B$, значения которых приведены в табл. 1.

Таблица 1. Экспериментальные данные по давлению пара

Состав смеси (Nd, Ho)Cl ₃ , мол. %	Коэффициенты уравнения $\lg P = -\frac{A}{T} + B$		Температурный интервал, °C
	A	B	
	<u>LiCl - NdCl₃</u>		
29,7	8123,8051	7,5682	949—1128
53,0	9208,7074	8,0991	948—1182
74,3	9845,8754	8,2592	946—1225
	<u>LiCl - HoCl₃</u>		
24,74	7254,6691	6,9916	965—1169
48,11	7708,6653	7,1546	998—1220
74,44	9333,4455	7,9992	1033—1218

Брутто-состав пара в выбранных системах определяется методом анализа конденсатов. Чувствительность избранных методов анализа компонентов позволила собирать очень небольшие (от общего веса исходной загрузки) количества возгона, что дало возможность не учитывать изменение состава конденсированной фазы. Возгоны анализировались на содержание р. з.э. комплексометрическим титрованием с трилоном Б [6] и содержание хлора методом Фольгардта.

Состав пара рассчитывали по формуле

$$P_1 = \frac{-(N+1) \pm \sqrt{(N+1)^2 + 4 \frac{2N+1}{K_{\text{дисс}}} P_{\text{общ}}}}{2 \frac{2N+1}{K_{\text{дисс}}}},$$

полученной путем решения уравнений:

$$P_{\text{общ}} = P_1 + P_2 + P_3;$$

$$N = \frac{P_3}{P_1 + 2P_2} \quad \text{и} \quad K_{\text{дисс}} = \frac{P_1^2}{P_2},$$

где $P_{\text{общ}}$ — общее давление насыщенного пара над смесью;
 P_1, P_2, P_3 — парциальные давления $LiCl, Li_2Cl_2, (Nd, Ho)Cl_3$
 соответственно; $N = \frac{n_{Nd, Ho}}{n_{Li}}$ — брутто-состав пара;
 $K_{\text{дисс}}$ — константа димеризации. (Значения константы димеризации взяты из работы [4]).

Результаты определения величины N для различных составов исследованных систем показаны в табл. 2.

Таблица 2. Значение величины N в исследованных системах

Состав расплава $NdCl_3$, мол. %	$N_{\text{ср}}$	Состав расплава $HoCl_3$, мол. %	$N_{\text{ср}}$
29,70	$0,005 \pm 0,001$	24,74	$0,068 \pm 0,02$
53,00	$0,030 \pm 0,008$	48,11	$0,176 \pm 0,04$
74,30	$0,273 \pm 0,060$	74,44	$2,788 \pm 0,15$

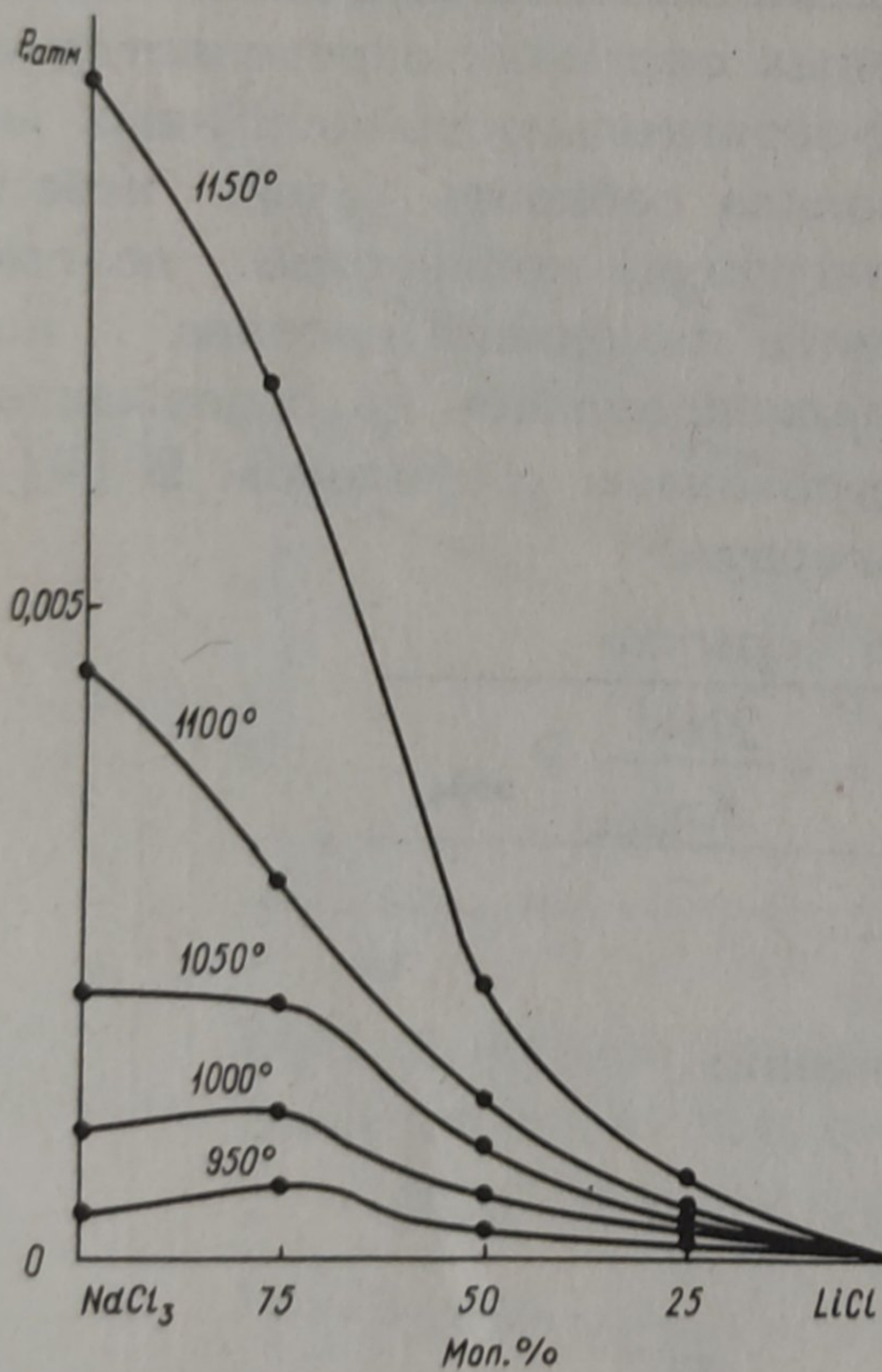


Рис. 3. Брутто-парциальное давление $NdCl_3$.

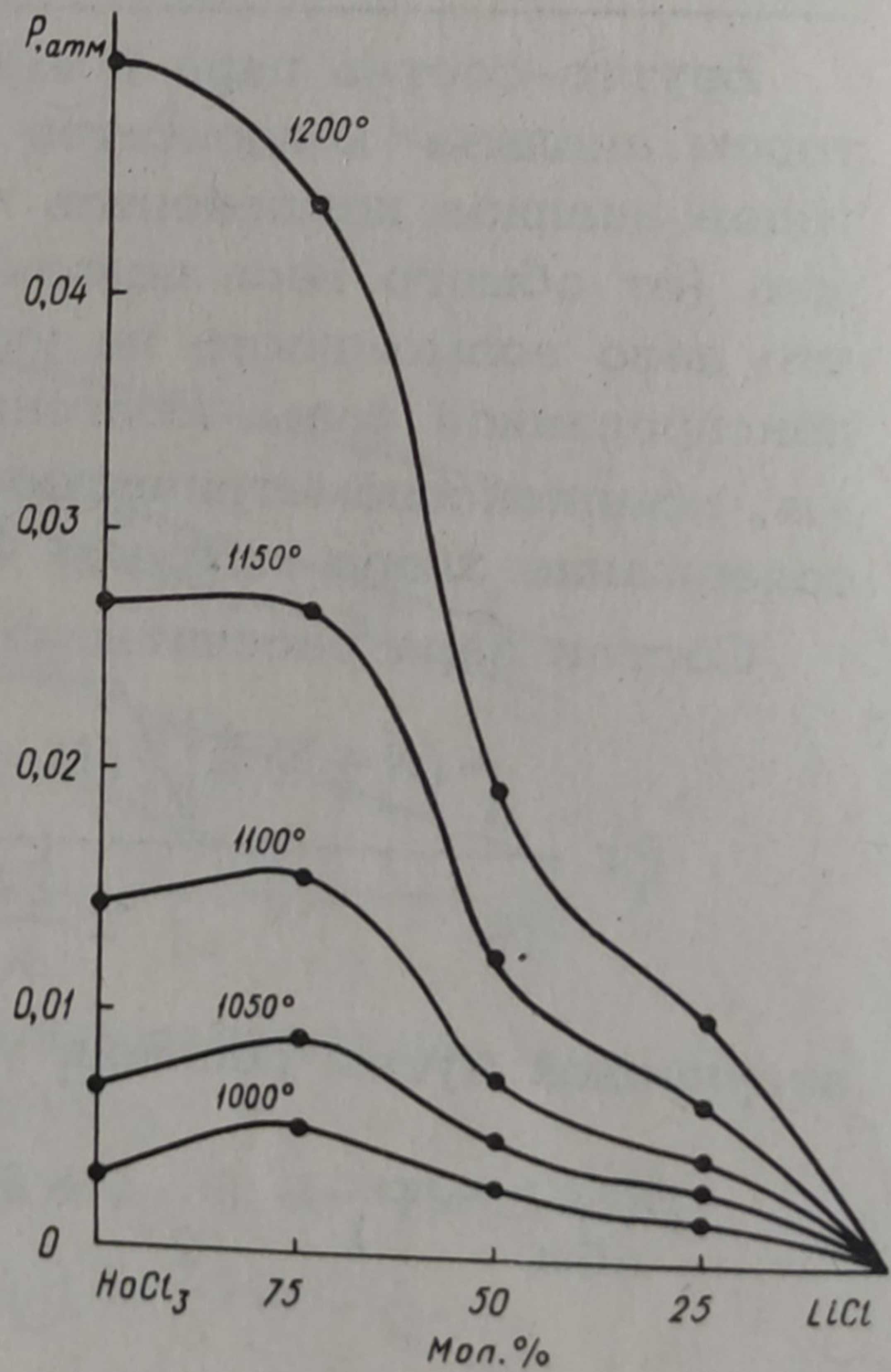


Рис. 4. Брутто-парциальное давление $HoCl_3$.

Таблица 3. Брутто-состав пара в системах

Дав- ление*	Температура, °C					
	950	1000	1050	1100	1150	1200
1	2	3	4	5	6	7

29,7% $NdCl_3$

$P_{\text{общ}}$	0,011089	0,02022	0,03524	0,05897	0,09517	0,14868
P_{LiCl}	0,008569	0,017240	0,028550	0,048664	0,080925	0,126435
$P_{Li_2Cl_2}$	0,002457	0,002869	0,006494	0,009983	0,013736	0,021450
P_{NdCl_3}	0,000063	0,000111	0,000196	0,000323	0,000509	0,000795

53,0% $NdCl_3$

$P_{\text{общ}}$	0,004883	0,009650	0,018110	0,032460	0,055840	0,092590
P_{LiCl}	0,004147	0,008624	0,015582	0,028078	0,049003	0,080828
$P_{Li_2Cl_2}$	0,000575	0,000714	0,001928	0,003322	0,005036	0,008766
P_{NdCl_3}	0,000161	0,000312	0,000600	0,001060	0,001801	0,002996

74,3% $NdCl_3$

$P_{\text{общ}}$	0,002126	0,004410	0,008640	0,016120	0,02880	0,049450
P_{LiCl}	0,001570	0,003333	0,006391	0,011933	0,021451	0,036654
$P_{Li_2Cl_2}$	0,000082	0,000106	0,000318	0,000598	0,000964	0,001802
P_{NdCl_3}	0,000474	0,000971	0,001931	0,003589	0,006385	0,010994

24,74% $HoCl_3$

$P_{\text{общ}}$	-	0,025829	0,042395	0,067132	0,102961	0,153421
P_{LiCl}	-	0,020050	0,031357	0,051128	0,081553	0,122289
$P_{Li_2Cl_2}$	-	0,003884	0,007835	0,011020	0,013952	0,020068
P_{HoCl_3}	-	0,001895	0,003203	0,004984	0,007456	0,011064

Продолжение

	1	2	3	4	5	6	7
	<u>48,11% HoCl₃</u>						
P _{общ}	-	0,016526	0,028000	0,045645	0,071805	0,109776	
P _{LiCl}	-	0,012358	0,020110	0,033411	0,054090	0,082790	
P _{Li₂Cl₂}	-	0,001476	0,00322	0,004706	0,006138	0,009198	
P _{HoCl₃}	-	0,002691	0,004668	0,007528	0,011667	0,017788	
	<u>74,44% HoCl₃</u>						
P _{общ}	-	0,006117	0,011579	0,020921	0,036263	0,060553	
P _{LiCl}	-	0,001573	0,002937	0,005316	0,009260	0,015430	
P _{Li₂Cl₂}	-	0,000024	0,000069	0,000119	0,000180	0,000319	
P _{HoCl₃}	-	0,004520	0,008573	0,015486	0,026823	0,044804	

*Давление пара в атмосферах.

Результаты расчетов брутто-состава пара представлены в табл. 3 и на рис. 3 и 4 в виде зависимости брутто-парциальных давлений $NdCl_3$ и $HoCl_3$ от состава расплава. На приведенных рисунках наблюдается достаточно сложный ход кривых указанных давлений. В описанных в литературе подобных системах на кривых брутто-парциальных давлений имелся максимум на составе 50%, что соответствует обнаруженному в паре соединению $LiMeCl_4$. В данном случае мы имеем экстремум на составе 75% ($(Nd, Ho)Cl_3$), что возможно говорит об образовании в паре при более низких температурах соединения более сложного состава в форме $(Nd, Ho)Cl_3 : LiCl = 3 : 1$. Аналогичные результаты были получены при обработке данных, приведенных в работе [1], для системы $LiCl - DyCl_3 (Dy - 4f^{10}5d^6s^2)$.

Подобное положение максимума не удается объяснить ни образованием азеотропных растворов, ни расслаиванием, так как в этих случаях картина расположения брутто-парциальных кривых при изменении температуры была бы несколько иной.

Л и т е р а т у р а

1. Новиков Г.И., Шнып В.А. Мат-лы Всесоюзн. конф. Минск, 1973.
2. Самсонов Г.В. Укр. хим. 36, №3, 227 (1970).
3. Новиков Г.И., Баев Н.К. ЖНХ, 7, №6, 1349 (1962).
4. Бадовская Н.В., Новиков Г.И., Патрикеев Ю.Б. Науч. тр. Гиредмета, 45 (1972).
5. Дудчик Г.П. Автореф. канд. дис. Минск, 1970.
6. Fritz S., Oliver R.T., Pietrzyk D. J. Analytical Chem. 30, N6, 1111(1958).