

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В БИНАРНЫХ ХЛОРИДНЫХ СИСТЕМАХ

А.В. Галанцев, студент, Д.В. Дробот, заведующий кафедрой,

*Л.В. Яшина, профессор

кафедра Химии и технологии редких и рассеянных элементов

им. К.А. Большакова МИТХТ им. М.В. Ломоносова,

*кафедра Неорганической химии МГУ им. М.В. Ломоносова

e-mail: Merlin007@mail.ru

В работе рассмотрено применение модели Сент-Джон-Блоха к описанию фазовых равновесий в бинарных системах, образованных пентахлоридами d-элементов V – VII групп Периодической системы Д.И. Менделеева (Nb, Ta, Mo, W, Re) и трихлоридами лантанидов. Показано влияние порядкового номера лантанида на возможность образования твердых растворов в системах $\text{LnCl}_3\text{--Ln}'\text{Cl}_3$.

The paper considers the Saint-John-Bloch model and proves that this model is applicable for describing phase equilibrium in binary systems formed by pentachlorides of d-elements of groups V, VI, VII of the periodic system and lanthanide chlorides. The dependence of the possibility of forming solid solutions in $\text{LnCl}_3\text{--Ln}'\text{Cl}_3$ on the atomic number of a lanthanide was found.

Ключевые слова: диаграмма Сент-Джон-Блоха, бинарные системы, фазовые равновесия, лантаниды.

Key words: Saint-John-Bloch diagram, binary systems, phase equilibrium, lanthanides.

Хлорная технология переработки руд и концентратов широко применяется в настоящее время для переработки лопаритового концентрата и других видов Ta, Nb, Ti – содержащего сырья [1]. При хлорировании сырья, содержащего элементы IV – VII групп Периодической системы Д.И. Менделеева, в паровую фазу переходит сумма MCl_x и MO_xCl_y – производных, однако содержание хлоридных и оксохлоридных форм в ней переменено и определяется условиями процесса хлорирования: на этапе конденсации существенную роль играют вторичные процессы взаимодействия конденсированной и паровой фаз; на этапе разделения и очистки, когда возникает необходимость получения соединений в форме, удобной для дальнейшей переработки, определяющим является вопрос о фазовом составе продуктов реакции.

Концепция технологии хлорирования с учетом многообразия видов исходного сырья и высоких требований, предъявляемых к качеству конечной продукции, базируется:

- на результатах изучения фазовых равновесий (P–T–x диаграмм состояния) в системах M–O–Cl – на этапе хлорирования оксидного сырья и в системах M–Cl – в случае хлорирования металлов, а также при получении индивидуальных редких металлов, в том числе, пленок тугоплавких ($t_{\text{пл}} > 2000^\circ\text{C}$) металлов – Nb, Ta, Mo, W, Re, методом металлотермического (или водородного) восстановления хлоридов. Эти данные должны быть дополнены результатами изучения фазовых равновесий в системах хлорид (оксохлорид) редкого металла – хлорид (оксохлорид) примесного металла. Сведения о равновесиях с участием всех трех фаз (твердое–жидкое–пар) наиболее полно отра-

жают реальную технологическую ситуацию. Их совокупность позволяет установить условия равновесного (P, T, x) существования индивидуальных фаз в выше указанных системах, предсказать их поведение на отдельных этапах технологии и разработать методы управляемого синтеза;

- на информации о структурах индивидуальных хлорпроизводных в твердой фазе: например, исследование структуры низшего хлорида ниобия – Nb_3Cl_8 – было одним из первых примеров существования соединений со связью металл–металл, так называемых *кластеров*. Сегодня химия кластеров – одно из приоритетных направлений неорганической химии;

- на знании молекулярного состава пара хлоридов и оксохлоридов редких и сопутствующих металлов, способных переходить в паровую фазу на стадии хлорирования;

- на учете кинетических параметров реакций взаимодействия минералов рудных концентратов (или других объектов) с хлорирующим агентом.

Целью работы явилось сопоставление расчетных и экспериментальных данных P–T–x проекций фазовых диаграмм хлоридных бинарных систем $\text{MCl}_5\text{--M}'\text{Cl}_5$ (M, M' = Nb, Ta, Mo, W, Re) и $\text{MCl}_3\text{--M}'\text{Cl}_3$ (M, M' = Ln). Достижение указанной цели предполагает решение нескольких задач: обобщение экспериментальных данных по фазовым равновесиям в выбранных бинарных системах; расчет фазовых диаграмм; сопоставление расчетных и экспериментальных данных и выявление возможности использования расчетных данных для описания фазовых равновесий.

Ранее [2] для классификации бинарных

полупроводниковых соединений состава A^4B^6 , а также селенидов и теллуридов была предложена модель Сент-Джон-Блоха, в которой Сент-Джон и Блох использовали следующие комбинации атомных радиусов:

$$r_i = r_p^A - r_p^B \quad (1)$$

$$r_c^{-1} = [(r_p^A - r_s^A) + (r_p^B - r_s^B)]^{-1} \quad (2)$$

где r_i – мера ионности связи; r_c^{-1} – мера ковалентности связи; r_p и r_s – радиусы p и s – валентных орбиталей, соответственно; индексы A и B обозначают составляющие элементы.

Классификация соединений в данных координатах упоминается в дальнейшем как диаграмма Сент-Джон-Блоха [2]. Указанная модель позволяет выявить некие общие закономерности в изменении характера химических взаимодействий в отдельных классах бинарных неорганических соединений в зависимости от параметров химической связи, характеризующих ее ионность и ковалентность. Способность элементов, входящих в состав соединения, к образованию ионной связи, определяется разницей в радиусах валентных орбиталей: чем она выше, тем сильнее атом с меньшим радиусом притягивает валентные электроны от атома с большим радиусом. Образование ковалентной связи связывают с частичной гибридизацией s - и p -орбиталей, поэтому вклад ковалентной связи тем больше, чем меньше разница в эффективных радиусах s - и p -орбиталей, так как от расстояния между ними зависит их способность к гибридизации.

Следует отметить, что диаграмма Сент-Джон-Блоха включает в себя не только характеристику химической связи, но и размерный фактор, что важно, в частности, для предсказания возможности образования твердых растворов.

Рассмотренные Сент-Джоном и Блохом селениды и теллуриды являются изоструктурными. Это обстоятельство стало основополагающим мотивом для рассмотрения их модели применительно к бинарным системам изоструктурных пентахлоридов MCl_5 ($M = Nb, Ta, Mo, W, Re$) [3–5] и трихлоридов редкоземельных элементов ($LnCl_3$) [6, 7] – $MCl_5-M'Cl_5$ ($M, M' = Nb, Ta, Mo, W, Re$) и $MCl_3-M'Cl_3$ ($M, M' = Ln$).

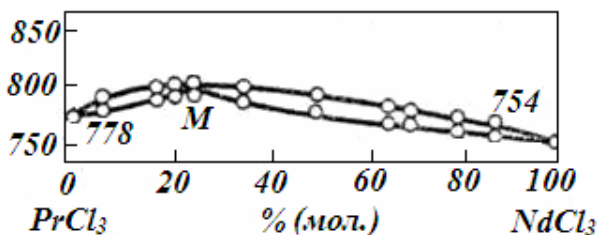


Рис. 1. Исходная диаграмма $PrCl_3-NdCl_3$.

Для расчета P - T - x фазовых диаграмм всех

систем использовали программу LIQSOL2B (аббревиатура расшифровывается как «кривые ликвидуса/солидуса в бинарных системах, номер 2B», английская версия). Ее автор – профессор Лойте (Мюнстерский университет, Германия). В программу вводятся данные о температурах ликвидуса и солидуса (рис. 1), значения температур плавления индивидуальных компонентов, значения энтальпий образования индивидуальных компонентов.

Программа вычисляет мольный состав компонента 2 при равновесии между жидкой и твердой фазами в бинарной системе по параметрам взаимодействия. В квазибинарной системе компонент 1 и компонент 2 являются двумя бинарными соединениями двух компонентов. Программа позволяет получить температуры ликвидуса и солидуса для введенных в расчет значений состава x (рис. 2).

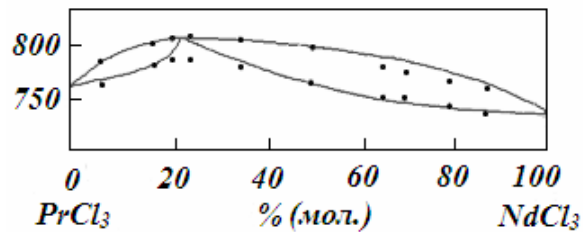


Рис. 2. Полученная диаграмма $PrCl_3-NdCl_3$.

Заключение

Впервые показано, что модель Сент-Джон-Блоха применима для описания фазовых равновесий в бинарных системах, образованных пентахлоридами d -элементов V – VII групп Периодической системы и хлоридами лантанидов. С использованием программы LIQSOL2B рассчитаны фазовые равновесия в системах $MCl_5-M'Cl_5$ ($M = Nb, Ta, W, Mo, Re$) и системах $LnCl_3-Ln'Cl_3$.

Построена диаграмма Сент-Джон-Блоха для хлоридов РЗЭ (рис.3). Данная модель позволяет предсказывать поведение веществ, их свойства. Так, например, можно с уверенностью сказать, что для двойных систем, образованных «легкими» лантанидами мы получим диаграммы с непрерывным рядом твердых растворов, тоже относится и к «тяжелым». Если же система представляет собой хлорид «легкого» лантанида – хлорид «тяжелого» лантанида, например, $LaCl_3-YbCl_3$, можно с уверенностью сказать, что эти соединения образуют эвтектику. Таким образом, данная модель помогает без дальнейшего изучения фазовых состояний установить вид диаграммы бинарных систем, образованных хлоридами РЗЭ. Изучение применимости данной модели к другим системам, образованным изоструктурными соединениями, пока не проводилось, хотя можно надеяться на положительный результат для всех рядов изоструктурных соединений.

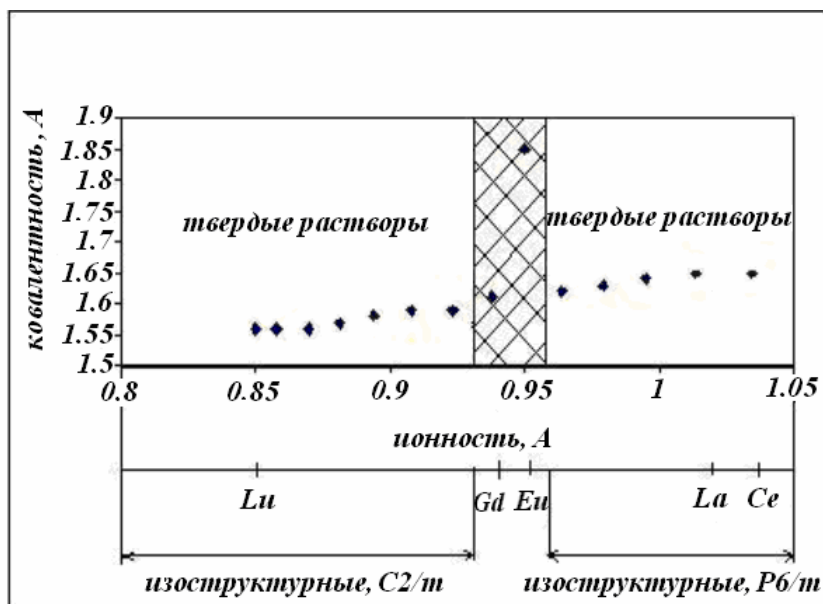


Рис. 3. Диаграмма Сент-Джон-Блоха для хлоридов редкоземельных элементов

ЛИТЕРАТУРА:

1. Коршунов Б.Г., Киндяков П.С., Федоров П.И., Кисляков И.П. Химия и технология редких и рассеянных элементов: учеб. пособие для вузов / Под ред. К.А. Большакова. Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1976. 320 с.
2. Simons G., Bloch A.N. Pauli-force model potential for solids // Phys. Rev. B. 1973. V. 7. P. 2754–2761.
3. Дробот Д.В., Коршунов Б.Г., Александрова В.А. Плавкость в системах, образованных пентахлоридами молибдена, вольфрама, ниобия, тантала, железа и алюминия // Журн. неорганической химии. 1968. Т. 13. № 12. С. 3354–3356.
4. Дробот Д.В., Николаев А.В., Белоусов А.В. Фазовые равновесия в тройных системах, образованных пентахлоридами и оксотетрахлоридами вольфрама, молибдена и рения // Журн. неорганической химии. 1978. Т. 23. № 1. С. 241–243.
5. Морозов И.С. Взаимодействие пятихлористых солей ниобия и тантала с хлорным железом и хлористым алюминием // Журн. неорганической химии. 1956. Т. 1. № 12. С. 2792–2796.
6. Коршунов Б.Г., Сафонов В.В., Дробот Д.В. Диаграммы плавкости галогенидных систем переходных элементов: справочник. – М.: Металлургия, 1977. С. 33.
7. Морозов И.С., Коршунов Б.Г. Термическое и тензиметрическое изучение системы $NbCl_5-ZrCl_4-NaCl$. // Журн. неорганической химии. 1956. Т. 1. № 1. С. 145-157.