

54
A88

скан

МОСКОВСКИЙ ИНСТИТУТ ТОНКОЙ ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ им. М. В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Н. И. КАЛОЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТРИХЛОРИДА
ВИСМУТА С ХЛОРИДАМИ АЛЮМИНИЯ, ЖЕЛЕЗА
И НАТРИЯ В РАСПЛАВАХ

Специальность № 070. Неорганическая химия

Автореферат диссертации на
соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва—1968

10

СК

Работа выполнена в Московском институте тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Научный руководитель

канд. техн. наук, доцент Б. Г. КОРШУНОВ

Официальные оппоненты:

доктор хим. наук Ф. М. ПЕРЕЛЬМАН,

канд. хим. наук Д. Я. ТОПТЫГИН

Ведущее предприятие—Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности (Гиредмет)

Автореферат разослан «30» 1968 г.

Защита диссертации состоится «6» 1968 г. на заседании Ученого Совета факультета химических материалов для электронной техники Московского института тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова.

Адрес: Москва, Г—435, Малая Пироговская, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ин-та.

Ученый Секретарь Совета

МИТХТ им. М. В. Ломоносова П. Ф. ФЕДОРОВ

Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Казахской ССР

54

A 88

Растущие потребности народного хозяйства в металлургическом висмуте и в его соединениях требуют изыскания новых методов переработки висмутосодержащих продуктов.

Применение газообразного хлора в металлургической практике висмута следует считать многообещающим.

Однако одновременное образование в процессе хлорирования нескольких хлоридов приводит к их сложному взаимодействию, что в свою очередь, ведет к значительному изменению летучести индивидуальных хлоридов.

Поэтому изучение взаимодействия, получаемых совместных хлоридов висмута и сопутствующих элементов, в частности, хлоридов алюминия и железа, представляет интерес для практики хлорирования комплексного сырья, содержащего висмут, «солевой очистки» и др.

Основой очистки BiCl_3 от AlCl_3 и FeCl_3 может явиться различное отношение этих хлоридов к хлоридам щелочных элементов, в частности, к NaCl .

Образующиеся при контакте парообразных AlCl_3 и FeCl_3 с NaCl химические соединения NaAlCl_4 и NaFeCl_4 обладают при температуре очистки весьма низким давлением паров, что используется в практике очистки некоторых хлорпроизводных редких элементов и титана.

В связи с этим физико-химическое изучение систем, образованных хлоридами алюминия, висмута, железа и натрия имеет весьма важное практическое значение и необходимо для разработки основ «солевого» метода очистки хлорида висмута.

Физико-химические исследования систем проводили методами термографии, тензиметрии, электропроводности и рентгенофазового анализа. Плавкость систем изучали двумя методами: на пирометре ФПК-56—с записью дифференциальных кривых время—температура и визуально-политермическим методом.

Определение парциальных давлений паров хлоридов проводили методом насыщения струи инертного газа.

Термографическое исследование системы



Из четырех тройных систем, ограничивающих четверную систему $\text{AlCl}_3-\text{BiCl}_3-\text{FeCl}_3-\text{NaCl}$, Б. Г. Коршуновым, И. С. Морозовым и др., изучена лишь система $\text{AlCl}_3-\text{FeCl}_3-\text{NaCl}$.

Система $\text{AlCl}_3-\text{BiCl}_3-\text{NaCl}$. Боковая система $\text{AlCl}_3-\text{NaCl}$ описана в литературе. Системы $\text{AlCl}_3-\text{BiCl}_3$ и $\text{BiCl}_3-\text{NaCl}$ исследованы впервые.

Система $\text{AlCl}_3-\text{BiCl}_3$. В системе образуется одно конгруэнтно плавящееся соединение состава 1:1 с температурой плавления 184°С. Химическое соединение характеризуется полиморфным превращением при 152°С.

Эвтектика, образованная соединением и хлоридом алюминия, плавится при температуре 173°С и содержит 32 мол. % BiCl_3 , эвтектика, образованная соединением и хлоридом висмута, плавится при 160°С и отвечает содержанию 65 мол. % BiCl_3 .

Система $\text{BiCl}_3-\text{NaCl}$. В системе образуется конгруэнтно плавящееся соединение NaBiCl_4 (темпл. плавл. 243°С).

Эвтектика, образованная соединением и хлоридом висмута, содержит 20 мол. % NaCl и плавится при 196°С.

Эвтектика, образованная соединением и хлоридом натрия, соответствует содержанию 52% NaCl и температуре плавления 242°С.

Отмечено полиморфное превращение соединения NaBiCl_4 при 132°С.

В тройной системе $\text{AlCl}_3-\text{BiCl}_3-\text{NaCl}$ изучено девять разрезов, направление которых определялось, в основном, положением инвариантных точек на боковых двойных диаграммах.

Стабильные разрезы $\text{NaAlCl}_4-\text{AlCl}_3\cdot\text{BiCl}_3$, $\text{NaAlCl}_4-\text{BiCl}_3$ и $\text{NaAlCl}_4-\text{NaBiCl}_4$ соответствуют диаграммам эвтектического типа.

Квазибинарные сечения делят диаграмму плавкости тройной системы на четыре тройные частные системы:

- $\text{AlCl}_3-\text{NaAlCl}_4-\text{AlCl}_3\cdot\text{BiCl}_3$ (I)
- $\text{AlCl}_3\cdot\text{BiCl}_3-\text{BiCl}_3-\text{NaAlCl}_4$ (II)
- $\text{BiCl}_3-\text{NaAlCl}_4-\text{NaBiCl}_4$ (III)
- $\text{NaAlCl}_4-\text{NaCl}-\text{NaBiCl}_4$ (IV)

Остальные разрезы не являются триангулирующими. Результаты изучения разрезов системы указывают на существование на поверхности ликвидуса поля кристаллизации AlCl_3 , $\text{AlCl}_3\cdot\text{BiCl}_3$, BiCl_3 , NaBiCl_4 , NaCl , NaAlCl_4 . Навысшей температурой плавления обладают смеси, фигуративные точки которых примыкают к вершине NaCl , наименьшей— смеси, примыкающие к NaAlCl_4 . Составы, отвечающие четырехфазным равновесиям в системе (эвтектикам) и соответствующие температуры приведены в табл. 1.

Таблица 1

| Сосуществующие фазы | Содержание, мол. % | | | Температура, °С |
|---|--------------------|-------------------|---------------|-----------------|
| | AlCl_3 | BiCl_3 | NaCl | |
| $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{AlCl}_3 + \text{AlCl}_3\cdot\text{BiCl}_3 + \text{NaAlCl}_4$ | 58,0 | 12,0 | 30,0 | 108 |
| $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaAlCl}_4 + \text{AlCl}_3\cdot\text{BiCl}_3 + \text{BiCl}_3$ | 48,7 | 10,1 | 41,2 | 136 |
| $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{BiCl}_3 + \text{NaAlCl}_4 + \text{NaBiCl}_4$ | 44,0 | 11,0 | 45,0 | 138 |
| $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{NaAlCl}_4 + \text{NaBiCl}_4$ | вблизи | NaAlCl_4 | — | 154 |

Система $\text{AlCl}_3-\text{BiCl}_3-\text{FeCl}_3$. Из двойных систем, ограничивающих тройную систему, другими авторами изучены системы $\text{AlCl}_3-\text{FeCl}_3$ и $\text{BiCl}_3-\text{FeCl}_3$.

При исследовании тройной системы изучено шесть разрезов, направление которых определялось положением химических соединений и эвтектических точек на боковых двойных диаграммах.

Сечение $\text{AlCl}_3\cdot\text{BiCl}_3-\text{FeCl}_3$ является квазибинарным, и его диаграмма соответствует системе эвтектического типа.

Эвтектическая точка соответствует составу (мол. %) 11,0% FeCl_3 ; 44,5% AlCl_3 ; 44,5% BiCl_3 ; температура плавления—160°С.

Отмечены эффекты, соответствующие полиморфному превращению $\text{AlCl}_3\cdot\text{BiCl}_3$. Стабильный разрез делит диаграмму на две частные диаграммы, соответствующие тройным системам, $\text{AlCl}_3-\text{FeCl}_3-\text{AlCl}_3\cdot\text{BiCl}_3$ и $\text{BiCl}_3-\text{FeCl}_3-\text{AlCl}_3\cdot\text{BiCl}_3$. Остальные разрезы не являются триангулирующими. На поверхности ликвидуса отмечены поля кристаллизации AlCl_3 , BiCl_3 , $\text{AlCl}_3\cdot\text{BiCl}_3$, FeCl_3 и твердого раствора на основе FeCl_3 . Частные тройные системы $\text{AlCl}_3-\text{FeCl}_3-\text{AlCl}_3\cdot\text{BiCl}_3$ и $\text{BiCl}_3-\text{FeCl}_3-\text{AlCl}_3\cdot\text{BiCl}_3$ —эвтектического типа.

В частной системе $\text{AlCl}_3\text{—FeCl}_3\text{—AlCl}_3\cdot\text{BiCl}_3$ поля кристаллизации соединения $\text{AlCl}_3\cdot\text{BiCl}_3$ и твердого раствора на основе хлорного железа разделяются линией вторичной кристаллизации, понижающейся от 173 до 160° С.

В системе $\text{BiCl}_3\text{—FeCl}_3\text{—AlCl}_3\cdot\text{BiCl}_3$ компоненты образуют тройную эвтектику, состоящую из фаз $\text{AlCl}_3\cdot\text{BiCl}_3$, FeCl_3 , BiCl_3 . Эвтектической точке соответствует состав (мол. %): 54,4% BiCl_3 ; 33,0% AlCl_3 ; 12,6% FeCl_3 ; температура плавления—142° С.

Система $\text{BiCl}_3\text{—FeCl}_3\text{—NaCl}$. В системе $\text{BiCl}_3\text{—FeCl}_3\text{—NaCl}$ выполнено шесть политермических сечений, направление которых определялось, главным образом, положением инвариантных точек на диаграммах двойных боковых систем.

Разрезы $\text{NaFeCl}_4\text{—BiCl}_3$, $\text{NaFeCl}_4\text{—NaBiCl}_4$ являются квазибинарными и соответствуют диаграммам эвтектического типа.

Квазибинарные сечения делят диаграмму плавкости тройной системы на три частные тройные системы: $\text{BiCl}_3\text{—FeCl}_3\text{—NaFeCl}_4$, $\text{NaFeCl}_4\text{—BiCl}_3\text{—NaBiCl}_4$ и $\text{NaFeCl}_4\text{—NaBiCl}_4\text{—NaCl}$.

Поверхность ликвидуса системы включает пять полей кристаллизации, соответствующих выделению из расплава FeCl_3 , BiCl_3 , NaFeCl_4 , NaBiCl_4 и NaCl . Наивысшей температурой плавления обладают смеси, фигуративные точки которых примыкают к вершине NaCl , наимизшей—смеси, примыкающие к NaFeCl_4 .

Составы, отвечающие четырехфазным эвтектическим равновесиям в системе, и их температуры плавления приведены в табл. 2.

Таблица 2

| Сосуществующие фазы | Содержание, мол. % | | | Температура, °С |
|---|--------------------|-----------------|---------------|-----------------|
| | BiCl_3 | FeCl_3 | NaCl | |
| $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{BiCl}_3 + \text{FeCl}_3 + \text{NaFeCl}_4$ | 15,3 | 45,7 | 39,0 | 132 |
| $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{BiCl}_3 + \text{NaBiCl}_4 + \text{NaFeCl}_4$ | 12,6 | 43,0 | 44,4 | 130 |
| $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{NaBiCl}_4 + \text{NaFeCl}_4$ | 8,3 | 39,7 | 52,0 | 150 |

Тетраэдрирующие сечения четверной системы



Сингулярными тетраэдрическими сечениями системы: $\text{AlCl}_3\text{—BiCl}_3\text{—FeCl}_3\text{—NaCl}$ являются четыре: $\text{BiCl}_3\text{—FeCl}_3\text{—NaAlCl}_4$, $\text{BiCl}_3\text{—NaAlCl}_4\text{—NaFeCl}_4$, $\text{FeCl}_3\text{—NaAlCl}_4\text{—AlCl}_3\cdot\text{BiCl}_3$ и $\text{NaAlCl}_4\text{—NaBiCl}_4\text{—NaFeCl}_4$.

Квазитройная система $\text{BiCl}_3\text{—FeCl}_3\text{—NaAlCl}_4$

Диаграмма плавкости системы эвтектического типа. Эвтектическая точка соответствует содержанию (мол. %) 22,3% BiCl_3 , 14,0% FeCl_3 , 63,7% NaAlCl_4 и температуре плавления 136° С.

Поверхность ликвидуса состоит из полей кристаллизации BiCl_3 , FeCl_3 и NaAlCl_4 .

Квазитройная система $\text{BiCl}_3\text{—NaAlCl}_4\text{—NaFeCl}_4$

Поверхность ликвидуса состоит из полей кристаллизации BiCl_3 и твердого раствора NaAlCl_4 и NaFeCl_4 .

Пограничная линия понижается от 140 до 134° С.

Квазитройная система $\text{FeCl}_3\text{—NaAlCl}_4\text{—AlCl}_3\cdot\text{BiCl}_3$

Диаграмма плавкости системы—эвтектического типа. Эвтектическая точка соответствует содержанию (мол. %) 5,3% FeCl_3 , 73,4% AlCl_3 , 21,3 $\text{AlCl}_3\cdot\text{BiCl}_3$ и температуре плавления 122° С. Поверхность ликвидуса состоит из полей кристаллизации FeCl_3 , NaAlCl_4 и $\text{AlCl}_3\cdot\text{BiCl}_3$. Поле FeCl_3 занимает большую часть диаграммы. Наимизшей температурой плавления обладают смеси, примыкающие к углу NaAlCl_4 . На политермических разрезах отмечались эффекты полиморфного превращения соединения $\text{AlCl}_3\cdot\text{BiCl}_3$ (при 152° С).

Квазитройная система $\text{NaAlCl}_4\text{—NaBiCl}_4\text{—NaFeCl}_4$

Поверхность ликвидуса состоит из полей кристаллизации NaBiCl_4 и твердого раствора NaAlCl_4 и NaFeCl_4 . Пограничная линия понижается от 154 до 152° С.

Сингулярные сечения разбивают тетраэдр четверной системы на пять частных тетраэдров.

Число плоскостей сингулярной тетраэдрации (P) и число вторичных тетраэдров (T) находятся в соответствии с зависимостью, найденной Н. С. Домбровской.

Другие возможные сечения не являются квазитройными.

$$P = M + 3S + 6Q, \quad T = 1 + M + 2S + 3Q$$

где M , S , Q — соответственно число двойных, тройных и четверных устойчивых химических соединений.

Для подтверждения образования в системах новых фаз и для их идентификации был привлечен рентгенофазовый анализ.

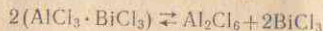
Данные рентгенофазового анализа полностью подтвердили выводы термического анализа.

Тензиметрическое исследование системы



Система $\text{AlCl}_3 - \text{BiCl}_3 - \text{NaCl}$. Исследовано давление пара над несколькими равновесными образцами системы $\text{AlCl}_3 - \text{BiCl}_3$, $\text{BiCl}_3 - \text{NaCl}$, а также над тройным сплавом AlCl_3 , BiCl_3 и NaCl .

В системе $\text{AlCl}_3 - \text{BiCl}_3$ изучено давление насыщенного пара над химическим соединением $\text{AlCl}_3 \cdot \text{BiCl}_3$ в интервале 106—235° С. Конденсат представлял собой хлорид алюминия. В опытах при температурах выше 230° С в конденсате найдены следы висмута. Соединение $\text{AlCl}_3 \cdot \text{BiCl}_3$, по-видимому, термически неустойчиво и разлагается по схеме:



Температурная зависимость давления насыщенного пара Al_2Cl_6 над твердым $\text{AlCl}_3 \cdot \text{BiCl}_3$ выражается уравнением:

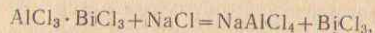
$$\lg P_{\text{мм рт.ст.}} = -\frac{4130}{T} + 10,14.$$

Термодинамические данные, характеризующие реакцию термического распада соединения $\text{AlCl}_3 \cdot \text{BiCl}_3$, подсчитаны по данным зависимости $\lg P = f(T)$, $\Delta H_{\text{разл}} = 18900 \text{ кал/моль}$, $\Delta S = 33,2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$, $\Delta Z = 18900 - 33,2 T$.

В системе $\text{BiCl}_3 - \text{NaCl}$ исследовано давление пара над химическим соединением NaBiCl_4 в интервале температур 174—406° С. В возгоне, кроме хлорида висмута, при температурах выше 245° С обнаруживается хлорид натрия. По-видимому, соединение NaBiCl_4 при нагревании разлагается лишь

частично; другая часть переходит в газообразную фазу без разложения. Так, химический анализ конденсата, полученного при 375° С, показал, что 48% общего количества BiCl_3 связано в соединение NaBiCl_4 .

В системе $\text{AlCl}_3 - \text{BiCl}_3 - \text{NaCl}$ по данным термического анализа и изучения триангулирующих сечений возможно протекание реакций:



При изучении давления пара над образцом, содержащим (мол. %): 34,2% BiCl_3 , 34,2% NaCl , 31,6% AlCl_3 , в интервале температур 185—325° С, найдено, что в газообразную фазу переходит только хлорид висмута.

Хлорид алюминия полностью связывается хлоридом натрия в химическое соединение, обладающее при этих температурах весьма низким давлением пара. Давление пара BiCl_3 над системой совпадает со значениями, полученными для индивидуального хлорида висмута. Таким образом, данные исследования соответствуют результатам термического анализа.

Система $\text{AlCl}_3 - \text{BiCl}_3 - \text{FeCl}_3$. В температурном интервале 220—257° С давление пара хлорного железа над двойными смесями, содержащими (мол. %): 75% BiCl_3 , 25% FeCl_3 и 30% BiCl_3 , 70% FeCl_3 соответствует значениям, полученным для индивидуального FeCl_3 .

В присутствии хлорного железа хлорид висмута обнаруживает повышенную летучесть.

Давление пара над образцом, содержащим (мол. %) 67% BiCl_3 , 17% FeCl_3 , 16% AlCl_3 измеряли в интервале 107—240° С. Возгон представлял собой хлорид алюминия. При температурах выше 200° С в возгоне обнаруживали следы FeCl_3 и BiCl_3 . В данном случае хлорид алюминия связан в соединение $\text{AlCl}_3 \cdot \text{BiCl}_3$, и давление пара хлорида алюминия над системой соответствует давлению разложения химического соединения $\text{AlCl}_3 \cdot \text{BiCl}_3$.

Таким образом, смесь газообразных хлоридов висмута, алюминия и железа обладает комплексом свойств не благоприятствующих их фракционной конденсации. Наиболее летучий компонент — хлорид алюминия — в присутствии соизмеримых количеств хлорида висмута обнаруживает пониженную летучесть, наименее летучий — хлорид висмута — в присутствии хлорида железа — повышенную летучесть.

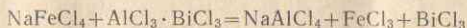
Система $\text{BiCl}_3\text{—FeCl}_3\text{—NaCl}$. В системе $\text{BiCl}_3\text{—FeCl}_3\text{—NaCl}$, по данным термического анализа возможна реакция: $\text{NaBiCl}_4 + \text{FeCl}_3 = \text{NaFeCl}_4 + \text{BiCl}_3$.

При изучении давления пара над образцом, содержащим (мол. %): 35,85% BiCl_3 , 35,85% NaCl и 28,3% FeCl_3 , в интервале температур 186—323°С, найдено, что в газообразную фазу переходит только хлорид висмута. Хлорид железа полностью связывается хлоридом натрия в химическое соединение, обладающее при этих температурах незначительным давлением пара. Давление пара BiCl_3 над системой совпадает со значениями, полученными для индивидуального хлорида висмута. При изучении давления пара над смесью (мол. %) 16,5% BiCl_3 , 16,5% NaCl и 67% FeCl_3 , в интервале температур 205—260°С найдено, что в газообразную фазу переходит не только BiCl_3 , но и FeCl_3 .

Хлорида натрия недостаточно для связывания хлоридов железа и висмута в химические соединения. Значения давления паров BiCl_3 и FeCl_3 над расплавом согласуются с интерполированными значениями давления паров индивидуальных хлоридов.

В четверной системе $\text{AlCl}_3\text{—BiCl}_3\text{—FeCl}_3\text{—NaCl}$ исследована смесь 55 мол. % NaFeCl_4 и 45 мол. % $\text{AlCl}_3 \cdot \text{BiCl}_3$ (интервал температур 206—260°С). Возгон представлял смесь хлоридов железа и висмута. Алюминий и натрий в возгоне не обнаружены.

Давление пара хлоридов железа и висмута над системой соответствует давлению пара индивидуальных Fe_2Cl_6 и BiCl_3 . Эти данные свидетельствуют о наличии в равновесном образце, взятом для исследования, индивидуальных хлоридов железа и висмута, т. е. о протекании реакции:



Таким образом, данные тензиметрического исследования системы $\text{AlCl}_3\text{—BiCl}_3\text{—FeCl}_3\text{—NaCl}$ соответствуют результатам термического анализа.

Электропроводность расплавов систем $\text{BiCl}_3\text{—AlCl}_3$, $\text{BiCl}_3\text{—FeCl}_3$, $\text{BiCl}_3\text{—NaCl}$

В системе $\text{BiCl}_3\text{—AlCl}_3$ удельная электропроводность измерена в интервале 164—284°С при содержании BiCl_3 36—100 мол. %. Измерение электропроводности составов с меньшим содержанием BiCl_3 затруднительно из-за значительного испарения хлорида алюминия. Изотермы электропроводности

понижаются от более проводящего BiCl_3 к менее проводящему AlCl_3 и имеют небольшую выпуклость к оси состава. Это, по-видимому, связано с тем, что химическое соединение $\text{AlCl}_3 \cdot \text{BiCl}_3$ обладает меньшей электропроводностью и большей вязкостью, чем BiCl_3 .

Кривые электропроводности расплавов, содержащих менее 50 мол. % BiCl_3 , имеют противоположную выпуклость, что соответствует большей электропроводности более вязкого компонента ($\text{AlCl}_3 \cdot \text{BiCl}_3$), по сравнению с менее вязким (AlCl_3). Экстремальные точки, приходящиеся на состав с 50 мол. % BiCl_3 , подтверждают факт образования соединения $\text{AlCl}_3 \cdot \text{BiCl}_3$.

Расплавы такого состава имеют большую вязкость и более упорядоченную структуру, связанную с появлением сложных ионов, обуславливающих уменьшение числа переносчиков тока. Кривые абсолютного температурного коэффициента электропроводности и энергии активации ионной миграции имеют изломы при содержании в расплаве 50 мол. % BiCl_3 .

С увеличением содержания хлорида алюминия в расплаве электропроводность снижается, а энергия активации ионной миграции растет, что соответствует усиливающейся ориентации ионов и образованию ассоциатов в расплаве.

В системе $\text{BiCl}_3\text{—FeCl}_3$ электропроводность измерена в интервале 210—300°С до 70 мол. % FeCl_3 . Изучение расплавов с большим содержанием хлорида железа затруднительно из-за высокого давления пара Fe_2Cl_6 . Изотермы электропроводности понижаются от более проводящего BiCl_3 к менее проводящему FeCl_3 и несколько выпуклы к оси составов. На изотермах электропроводности, графических зависимостях от состава абсолютного температурного коэффициента электропроводности и энергии активации ионной миграции особых точек не отмечено, что соответствует эвтектическому характеру диаграммы состояния системы.

Однако значительное увеличение энергии активации ионной миграции для расплавов с содержанием FeCl_3 более 50 мол. % свидетельствует о некоторой ассоциации ионов в расплаве. О некотором взаимодействии хлоридов висмута и железа указывают и проведенные тензиметрические исследования.

Электропроводность в системе $\text{BiCl}_3\text{—NaCl}$ измеряли в интервале 250—430°С в расплавах, содержавших 54 мол. % NaCl .

При более высоких температурах расплавы «пузырились» за счет энергичного испарения BiCl_3 , что затрудняло изме-

рения. На изотермах электропроводности отмечен минимум в области содержания BiCl_3 50 мол. %, что соответствует факту образования соединения NaBiCl_4 .

Образование больших комплексных ионов увеличивает вязкость среды и снижает подвижность переносчиков зарядов. Однако энергия активации ионной миграции, вычисленная для расплава NaBiCl_4 , невелика и составляет 2,52 ккал. По-видимому, термическая устойчивость соединения невелика, и оно значительно диссоциировано в расплаве на составляющие его ионы.

Последнее согласуется с результатами проведенных тензиметрических исследований системы.

Таким образом, взаимодействие в системах, проявляющееся на кривых ликвидуса диаграмм плавкости, отражается на изотермах свойств: проводимости, абсолютного температурного коэффициента и энергии активации ионной миграции.

Опыты по очистке треххлористого висмута соевым методом

Физико-химическое изучение системы $\text{AlCl}_3\text{—BiCl}_3\text{—FeCl}_3\text{—NaCl}$ подтвердило приложимость «соевального» метода для очистки BiCl_3 от хлоридов алюминия и железа с помощью хлорида натрия. Хлориды алюминия и железа образуют с хлоридом натрия легкоплавкие и малолетучие соединения NaAlCl_4 и NaFeCl_4 .

Хлорид висмута образует с NaCl соединение NaBiCl_4 , плавящееся конгруэнтно при 243°C . Однако соединение не обладает высокой термической устойчивостью и начинает разлагаться при температурах выше 250°C .

Установка для очистки и разделения треххлористого висмута от хлоридов алюминия и железа представляла собой кварцевую трубу, наполненную кусками предварительно переплавленного хлорида натрия (5—8 мм). Диаметр колонны—30 мм, длина обогреваемой части—500 мм.

Током газа (хлор или азот) пары хлоридов алюминия, висмута и железа увлекали в соевую колонну, где они взаимодействовали с соевой насадкой, хлорид висмута улавливали в конденсаторе. Конденсат анализировали на содержание алюминия, висмута и железа. Результаты опытов по очистке BiCl_3 приведены в табл. 3. Лучшие результаты достигнуты при температуре насадки до 450°C и удельной производительности, не превышавшей $47 \text{ нм}^3/\text{час} \cdot \text{м}^3$.

12

Таблица 3

Данные опытов по очистке BiCl_3 соевым методом

| Газ-носитель | Расход газа, $\frac{\text{нм}^3}{\text{час}} \cdot 10^3$ | Удельная производительность аппарата по парогазовой смеси $\frac{\text{нм}^3}{\text{час} \cdot \text{м}^3}$ насадки | Огонька BiCl_3 | | | | | |
|--------------|--|---|---------------------------------------|---------------------------------|---------|---------------------------------------|---------------------------------|---------|
| | | | температура насадки, $^\circ\text{C}$ | Содержание в конденсате, вес. % | | температура насадки, $^\circ\text{C}$ | Содержание в конденсате, вес. % | |
| | | | | Al | Fe | | Al | Fe |
| Хлор | 4,2 | 27 | 200 | не обл. | не обл. | 450 | не обл. | следи |
| " | 4,2 | 27 | 220 | " | " | 400 | " | не обл. |
| " | 7,8 | 47 | 220 | " | " | 450 | " | 0,1 |
| " | 15 | 88 | 200 | " | " | 450 | " | 1,0 |
| Азот | 4,2 | 27 | 210 | " | " | 400 | " | не обл. |

При большей скорости тока парогазовой смеси и большей температуре снижается степень очистки от хлорида железа.

Показатели очистки и разделения хлорпроизводных не изменялись при замене газа-носителя (хлор на азот).

ВЫВОДЫ

1. Методами термического, тензиметрического, рентгенофазового, химического анализов и удельной электропроводности изучено взаимодействие хлоридов алюминия, висмута, железа и натрия.

2. Построены диаграммы состояния систем: $\text{AlCl}_3\text{—BiCl}_3$, $\text{BiCl}_3\text{—NaCl}$, $\text{AlCl}_3\text{—BiCl}_3\text{—NaCl}$, $\text{AlCl}_3\text{—BiCl}_3\text{—FeCl}_3$, $\text{BiCl}_3\text{—FeCl}_3\text{—NaCl}$ и сингулярные тетраэдрические сечения системы: $\text{AlCl}_3\text{—BiCl}_3\text{—FeCl}_3\text{—NaCl}$ (квазитройные системы: $\text{BiCl}_3\text{—FeCl}_3\text{—NaAlCl}_4$, $\text{BiCl}_3\text{—NaAlCl}_4\text{—NaFeCl}_4$, $\text{FeCl}_3\text{—NaAlCl}_4\text{—AlCl}_3\text{—BiCl}_3$, $\text{NaAlCl}_4\text{—NaBiCl}_4\text{—NaFeCl}_4$).

3. Проведено тензиметрическое исследование в четверной системе. Показано, что сродство к хлориду натрия убывает в ряду $\text{AlCl}_3 > \text{FeCl}_3 > \text{BiCl}_3$.

4. Изучена электропроводность в системах $\text{BiCl}_3\text{—AlCl}_3$, $\text{BiCl}_3\text{—FeCl}_3$, $\text{BiCl}_3\text{—NaCl}$. Результаты подтверждают характер взаимодействия компонентов, выявленный методами термографии и тензиметрии.

5. На основании физико-химических исследований предложен способ очистки BiCl_3 от хлоридов алюминия и железа с помощью хлорида натрия и проведены технологические опыты. Лучшие результаты по очистке BiCl_3 от AlCl_3 и FeCl_3 достигнуты при температуре насадки, NaCl , не превышающей 450°C и удельной производительности колонны равной $47 \text{ м}^3/\text{час} \cdot \text{м}^2$.

Основные материалы диссертации опубликованы автором в следующих статьях:

1. Б. Г. Коришнов, Н. И. Калоев. Физико-химическое изучение системы $\text{BiCl}_3\text{—AlCl}_3\text{—FeCl}_3$. Изв. вузов. Цветная металлургия, 1, 66, 1968.

2. Б. Г. Коришнов, Д. В. Дробот, В. В. Сафонов, Н. И. Калоев, В. Н. Безуевская, Э. Н. Шевцова. Тезисы докладов юбилейной научно-технической конференции, посвященной 50-летию Советской власти, МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 166 (1967).

3. Б. Г. Коришнов, Н. И. Калоев, Л. А. Нисельсон, О. Р. Гаврилов. Взаимодействие в системе $\text{BiCl}_3\text{—AlCl}_3\text{—NaCl}$. Ж. неорг. химии, 13 (7), 1968.

4. Б. Г. Коришнов, Н. И. Калоев. Изучение стабильных сечений в системе $\text{AlCl}_3\text{—BiCl}_3\text{—FeCl}_3\text{—NaCl}$. Ж. неорг. химии, 13 (9), 1968.

5. Б. С. Коришнов, Н. И. Калоев. Физико-химическое исследование системы $\text{BiCl}_3\text{—FeCl}_3\text{—NaCl}$. Изв. вузов. Химия и хим. технология, в печати.

6. Б. С. Коришнов, Н. И. Калоев. Электропроводность расплавов двойных систем, образованных хлоридами висмута (III) с хлоридами алюминия, железа (III) и натрия. Изв. вузов. Цветная металлургия, в печати.

Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Киргизской ССР

Москва, Г-435, Малая Пироговская, 1, МИТХТ

Л51407 25/III-68 г.

Объем 1 п. л.

Заказ 289, тираж 200

Типография МИСЖ, Шаболовка, 9.