

Подставляя начальное условие (7) в уравнение (6) с учетом зависимости (4), получим выражение для температуры фазового превращения:

$$t = t_1 + (t_0 - t_1) \exp\left(-\frac{\beta c_p}{\lambda} x\right). \quad (8)$$

Решая совместно уравнения (2), (3) и (8), определяем скорость движения границы раздела фаз:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{\beta c_p - \alpha}{r} (t_0 - t_1) \exp\left(-\frac{\beta c_p}{\lambda} x\right). \quad (9)$$

Так как $x=0$ при $\tau=0$, то

$$x = \frac{\lambda}{\beta c_p} \ln \left[1 + \frac{\beta c_p}{\lambda} \frac{\beta c_p - \alpha}{r} (t_0 - t_1) \tau \right]. \quad (10)$$

Следует отметить, что при интегрировании было сделано допущение о независимости r и c_p от температуры.

№ 5, 1965 г.

УДК 546.65.131

К ВОПРОСУ О ПОЛУЧЕНИИ БЕЗВОДНЫХ ХЛОРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Г. И. Новиков и В. Д. Толмачева

Ленинградский государственный университет имени А. А. Жданова

Получение безводных хлоридов редкоземельных элементов (РЗЭ) высокой степени чистоты, играющих важную роль в прикладной химии этих элементов, до сих пор представляет определенные трудности. Не останавливаясь на способах получения их обезвоживанием кристаллогидратов и кристаллосольватов или хлорированием в из-

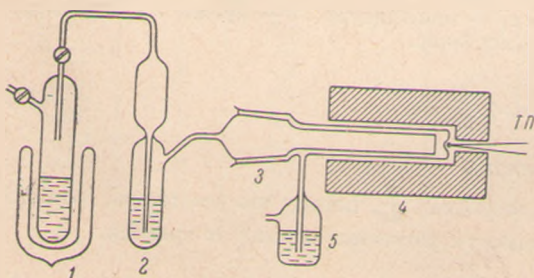
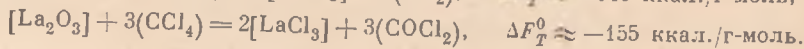
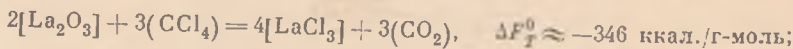


Схема прибора, используемого для хлорирования.

1 — кварцевый сосуд с хлором, который опускается в жидкий кислород; 2 — барботер с CCl_4 ; 3 — кварцевые трубки со шлифом; 4 — трубчатая печь; 5 — барботер с H_2SO_4 .

В качестве примера приведем данные, вычисленные для схем процесса хлорирования La_2O_3 четыреххлористым углеродом:



Следовательно, длительность хлорирования определяется, по-видимому, в основном кинетическими факторами и прежде всего образованием устойчивых простран-

бытке хлористого аммония, которые после критического разбора и экспериментальной доработки условий могут, по-видимому, иметь перспективы, отметим довольно большое число работ, посвященных хлорированию оксидов и других соединений РЗЭ различными парообразными хлорагентами при повышенных температурах [1-10]. Основными недостатками этих методов являются сравнительно высокие температуры хлорирования ($500-700^\circ$) и, что самое главное, — длительность процесса, обычно составляющая несколько десятков часов. Это обстоятельство не объяснимо с точки зрения термодинамики процессов хлорирования, поскольку последние, как правило, экзотермичны и протекают без уменьшения числа газовых молей.

ственных структур окислов и малой удельной поверхностью порошков [9]. Это означает, что возможность интенсифицировать процессы хлорирования кроется прежде всего в получении активных, еще не скристаллизовавшихся форм исходных материалов. С этой точки зрения интересная работа [9], в которой рассматривается вопрос о хлорировании оксалата тория, который при температуре разложения (около 450°) быстро и количественно хлорируется. В литературе [11] имеются также данные термogrавиметрического исследования процессов разложения оксалатов РЗЭ (так же, как и оксалата тория), из которых следует, что после частичного обезвоживания с 400° начинает развиваться диссоциация этих соединений. Можно ожидать, что, как и в случае оксалата тория, оксалаты РЗЭ, разлагаясь, будут образовывать химически активные формы, легко поддающиеся хлорированию. Именно это предположение и легло в основу нашего эксперимента.

В нашей работе в качестве исходных материалов были взяты оксалаты лантана и эрбия, высушенные предварительно при 150—180° до постоянного веса. Анализ этих продуктов показал, что соединение лантана имеет средний состав, выражаемый формулой $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, соединения эрбия — формулой $\text{Er}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4.5 \text{H}_2\text{O}$. В качестве хлорирующего агента был использован хлор, насыщенный при температуре окружающего воздуха парами CCl_4 . Скорость прохождения смеси газов над образцом составляла 2—3 пузырька в секунду (в барботере) или около 3—4 л в час.

На рисунке приведена схема прибора, используемого для хлорирования в нашей работе. Образцы в количестве 3—4 г помещались в прибор в кварцевой лодочке, после чего в течение 30—40 минут при 200° производилась продувка смеси паров CCl_4 и хлора для удаления воздуха и избытка влаги. После этого температура поднималась до 400—450°, и хлорирующая смесь пропусклась в течение 2.5—3 часов. В конце опыта температуру поднимали до 600°, для того чтобы образовавшийся очень рыхлый продукт слегка спекся.

Анализ полученных таким образом хлоридов на содержание хлора и металла приведен в таблице.

Из данных таблицы видно, что хлориды не содержат примесей окиси и оксихлорида. Это обстоятельство подтверждается также тем, что полученные безводные хлориды дают прозрачные растворы. Спектральный анализ синтезированных хлоридов на содержание Fe, Al, Ca, Mg, Ti, Cr и Mn показал, что общая сумма примесей составляет 0.1%.

Поскольку, по данным работы [11], не только оксалаты лантана и эрбия, но и оксалаты всех остальных РЗЭ начинают разлагаться около 400°, можно ожидать, что и эти последние будут быстро и полно хлорироваться в тех же условиях.

Л и т е р а т у р а

- [1] Moddle D. Taylor, Chem. Rev., 62, number 6 (1962). — [2] M. Pierre, Camboulivès C. r., 150, 175 (1910). — [3] H. Quantin, C. r., 106, 1074 (1888). — [4] Eng. Demarsay, C. r., 104, 111 (1887). — [5] H. Quantin, C. r., 104, 223 (1887). — [6] J. F. Miller, S. E. Miller а. R. C. Himes, J. Am. Chem. Soc., 81, 4449 (1959). — [7] А. К. Басов. Автореф. канд. диссерт., Л. (1962). — [8] О. Г. Поляченко, Автореф. канд. диссерт., Л. (1963). — [9] O. C. Dean а. J. M. Chander, Nuclear sci. a., Eng. 2, 1, 57 (1957). — [10] Meyer Lothar, Ber., 20, 681 (1887). — [11] S. S. Moosath, J. Abraham а. T. V. Swaminatham, Z. anorg. allg. Ch., 324, 1—2, 90 (1963).

Поступило в Редакцию
21 ноября 1963 г.