

Л. А. НИСЕЛЬСОН, Ю. Н. ЛЫЗЛОВ

ПЛОТНОСТЬ БЕЗВОДНЫХ ТРИХЛОРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В РАСПЛАВЛЕННОМ СОСТОЯНИИ

(Представлено академиком И. В. Тананасевым 9 X 1974)

В настоящей работе изучена температурная зависимость плотности жидкости трихлоридов р.з.э. Литературные данные по плотности расплавленных трихлоридов р.з.э. очень неполны. Ориентировочные значения ρ в небольшом температурном интервале известны для LaCl_3 (^{1, 2}) и CeCl_3 (³).

Безводные трихлориды получались взаимодействием окисей высокой чистоты с хлорирующим агентом — азеотропной смесью трихлорида алюминия и пентахлорида фосфора (⁴). Они дополнительно очищались перегонкой в вакууме $\sim 10^{-1}$ мм рт. ст. при температуре 900–950° С.

Измерение плотности проводилось с помощью кварцевых пикнометров-дилатометров с объемом 1,5–2,0 см³ и диаметром калиброванной трубки 3–4 мм. Приборы заполнялись следующим образом. В припаивную к пикнометру и отделенную от него капилляром трубку в сухой камере загружалась точно известная навеска хлорида р.з.э. Навеска бралась с таким расчетом, чтобы уровень жидкости при температуре плавления был выше первой метки прибора. Затем пикнометр откачивался, запаивался и помещался в печь с температурой на 50–100° С выше температуры плавления хлорида. Расплавленный хлорид отфильтровывался от твердых частиц оксихлорида через капилляр в баллон пикнометра, после чего трубка отпаивалась по капилляру. Количество оставшегося в трубке хлорида учитывалось при расчетах.

Для каждого хлорида плотность определялась в двух независимых пикнометрах. Измерения проводились до температур 1050–1100°, являющихся предельными для кварцевого стекла. В каждом пикнометре фиксировалось 5–8 точек. Результаты измерений обработаны методом наименьших квадратов в виде уравнений $\rho = a + bt$, г/см³. Значения коэффициентов найденных уравнений приведены в табл. 1. На рис. 1 приведены изотермы плотности в ряду трихлоридов р.з.э., рассчитанные по уравнениям $\rho(t)$ для температур 900, 1100, 1300 и 1500°.

Было установлено, что плотность расплавленных TRCl_3 линейно возрастает с их молекулярным весом. Это обстоятельство позволяет получить общее уравнение первого порядка, дающее зависимость плотности расплавленных трихлоридов р.з.э. от температуры (t , °С) и их молекулярного веса

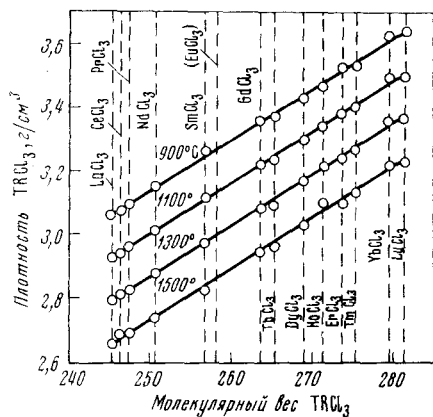


Рис. 1. Изотермы плотности в ряду безводных трихлоридов р.з.э.

Таблица 1

Хлорид	a	$-b \cdot 10^3$	Хлорид	a	$-b \cdot 10^3$
LaCl ₃	3,664	0,671	TbCl ₃	4,002	0,694
CeCl ₃	3,648	0,642	DyCl ₃	4,02	0,66
PrCl ₃	3,684	0,658	HoCl ₃	4,029	0,621
NdCl ₃	3,751	0,663	ErCl ₃	3,97	0,51
SmCl ₃	3,919	0,731	TmCl ₃	4,133	0,664
EuCl ₃ *	—	—	YbCl ₃	4,228	0,663
GdCl ₃	4,000	0,706	LuCl ₃	4,256	0,682

* Разлагается при нагревании.

(M), $\rho = -0,195 + 1,600 \cdot 10^{-2} M - 0,735 \cdot 10^{-3} t$, г/см³. Квадратичная ошибка ($\Delta\rho_{\text{кв}}$) при расчете по уравнениям $\rho(t)$ составляет $3 \cdot 10^{-3}$ для температур от $t_{\text{пл}}$ до $\sim 1100^\circ$. Для уравнения $\rho(t, M)$ $\Delta\rho_{\text{кв}}$ не превышает $8 \cdot 10^{-3}$ в том же температурном интервале.

Поступило
8 X 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. Klemm, Zs. anorg. u. allgem. Chem., В. 152, 235, 295 (1926). ² М. В. Смирнов, В. П. Степанов, Тр. Ин-та электрохим. Уральск. фил. АН СССР, в. 12, 3 (1960).
³ G. W. Mellors, S. Senderoff, J. Phys. Chem., v. 64, 294 (1960). ⁴ Бюлл. изобр. СССР, № 22, 1973, стр. 60. Авт. свид. СССР, № 381606.