Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 2

ХИМИЯ

Г. Л. ЗВЕРЕВ

О ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ ЦЕРИЙ—КАЛЬЦИЙ—ХЛОР

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 15 IV 1955)

Чистый металлический церий получается кальциотермическим восстановлением треххлорида по реакции:

$$CeCl_{3\,(ж)} + 1{,}5\,Ca_{(ж)} \xrightarrow{1000^\circ C} Ce_{(ж)} + 1{,}5\,CaCl_{2\,(ж)} + 25{,}6\ \text{ккал}\ (^2) \qquad (1)$$

изображаемой на химической карте (3) четырехугольником $Ce - CeCl_3 - CaCl_2 - Ca$ тройной системы $Ce - Ca - Cl$. Эту важную для изучения реакции (1) систему типа $Pb - Zn - Cl$ (4) с несмешиванием компонентов в жидком состоянии можно построить (5) из геометрических соображений, производя триангуляцию по данным опыта. Исследуя поверхности свободных энергий (6), определяющие равновесие в искомой системе при 25 и 1000° (2), мы выяснили, что участок $Ce - CeCl_3 - CaCl_2 - Ca$ состоит из тройных систем $Ce - CeCl_3 - CaCl_2$ и $Ce - CaCl_2 - Ca$. Из этих данных о равновесии, двойных диаграмм $Ce - CeCl_3$ (2), $CeCl_3 - CaCl_2$ (7), $Ca - CaCl_2$ (2) и построенной нами диаграммы $Ce - Ca$ следует, что на диаграмме плавкости (рис. 1) три области расслаивания двух жидкостей $ahF_4F_1F_2F\,kb$, cF_2F_3d и fF_1F_3g сходятся в область расслаивания трех жидкостей $F_1F_2F_3$. Системы $Ce - CeCl_3 - CaCl_2$ и $Ce - CaCl_2 - Ca$ должны, соответственно, иметь тройные эвтектики E_1 (вблизи e_2) и E_2 (вблизи e_4); линия кристаллизации двойной эвтектики $Ce - Ca$ идет под областью расслаивания двух жидкостей $hF_4F_1F_2Fk$.

Приближенная диаграмма плавкости системы $Ce - Ca - Cl$ была построена, уточняя эти общие данные следующим образом. Температуры плавления материалов, взятых для определения диаграмм систем $Ce - CeCl_3$ (2), $CeCl_3 - CaCl_2$ (7) и $Ca - CaCl_2$ (2), отличались от наших (см. табл. 1), поэтому они корректировались графически на температуры плавления наших материалов в предположении, что теплоты плавления и смешивания в соответственных случаях одинаковы.

Таблица 1

	Состав	Т. пл. в °С		Теплота пл. (1) в ккал/моль
		по нашим данным	по данным других работ (1)	
Церий	>99,5% Ce	804	775	3,1(8)
Треххлорид церия	>99,5% $CeCl_3$	820	802 (89% $CeCl_3$)	9,2(8)
			804 (80% $CeCl_3$) (7)	2,23
Кальций	>99,9% Ca	850	828	
Хлористый кальций	>99,7% $CaCl_2$	780	773	6,8

Система Ce — Ca, разрез Ce — $CaCl_2$, расслаивание в тройных сплавах и частично система Ca — $CaCl_2$ ([2]), поставленная под сомнение ([9]), исследовались методом закалки и химического и микроскопического анализа расслоившихся сплавов. Навески смесей материалов в 5—10 г (характеристика чистоты дана в табл. 1) плавились под х. ч. аргоном в герметичной молибденовой бомбе при 1100—1200°. Полученные сплавы охлаждались до температур 950, 860, 820 или 790, выдерживались до полного расслаивания (0,5 — 2 часа) и закаливались в холодной воде. Приготовление шихты и исследование сплавов производились в защитной аппаратуре со средой (Ar, N_2), не содержащей влаги. От участков со структурой, отражавшей средний состав, отбирались пробы на химический анализ. Так как растворимость компонентов друг в друге в твердом состоянии (исключая растворимость $CeCl_3$ в $CaCl_2$ и малую неучтенную нами растворимость Ca в $CaCl_2$) была пренебрежимо мала, то данные химического анализа выборочно проверялись микроскопически. Составы монотектик и эвтектик двойных систем получались экстраполяцией линий ликвидуса (определенных закалкой и анализом) до соответствующих температур, рассчитанных по правилу Шредера. Составы тройных сплавов точек F_1, F_2 и F_3 были установлены такой же экстраполяцией до температуры начала расслаивания. Из-за погрешностей эксперимента и экстраполяции составы точек: d, h, k, g, F_1, F_2 и F_3, вероятно, несколько завышены по Ce и хлору.

Составы точек F_4 и F были установлены графически по пересечению линии $e_5 — e_4$ с областью расслаивания $hF_4F_1FF\,k$. Составы тройных эвтектик E_1 и E_2 были определены графически ([10]) в предположении идеальности смесей двойных эвтектик e_2, e_4 и Ce.

Температуры плавления тройных эвтектик E_1 и E_2 рассчитывались ([10]) по содержанию в них $CaCl_2$ так же, как температура начала расслаива-

Таблица 2

	Состав (ат. %)			Т-ра в °С	
	Ce	Ca	Cl		
Ce—$CeCl_3$	a 98,8	—	1,2	801	Получены корректированием систем ([2]), ([7])
	s 34,3	—	65,7		
	e_1 32,2		67,8	740	
$CeCl_3$—$CaCl_2$	e_2 7,41	23,46	69,13	640	
	e 1,64	31,2	67,16	640	
Ca—$CaCl_2$	e_4 —	33,77	66,23	774	
	c —	~39,85	(60,15)	842	
	d —	(98,6)	~1,4		
Ce—Ca	(f 98,5)	~1,5	—	843	Составы определены опытом, температура расчетом по Шредеру
	g ~0,6	(99,4)	—		
	e_5 (99,7)	~0,3	—	801,8	
Ce—$CaCl_2$	h (99,7)	~0,1	~0,2	803,3	
	k ~0,2	~33,27	(66,53)		
	e_3 ~0,1	~33,3	(66,6)	779,7	
Расслаивание трех жидкостей	F_1 (98,4)	~1,2	~0,4	841,5	Составы определены опытом, температура расчетом ([10]) для точки F_3
	F_2 ~0,1	~39,5	(60,4)		
	F_3 ~0,05	(98,55)	~1,6		
Тройные эвтектики	F_4 99,52	0,3	0,18	801,4	Составы определены графически, температура расчетом
	F 0,15	33,72	66,13		
	E_1 7,44	23,45	69,11	639,85	
	E_2 0,08	33,74	66,18	773,75	

Примечание. Цифры в скобках определены по разности.

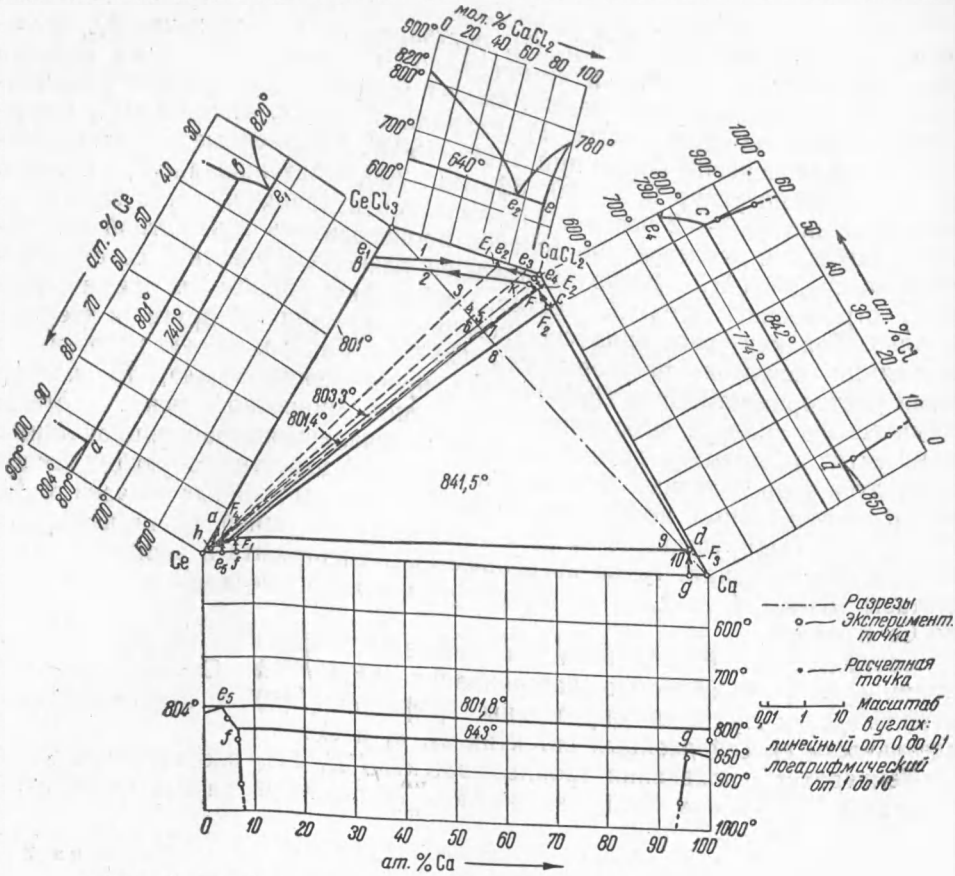


Рис. 1. Приближенная диаграмма плавкости системы Ce—Ca—Cl

ния трех жидкостей (точка F_3 по содержанию Ca) и горизонтали F_4—F (точка F_4 по содержанию Ce). Все расчеты температур переходов были сделаны для смесей, мало отличавшихся от идеальных, поэтому погрешности их невелики.

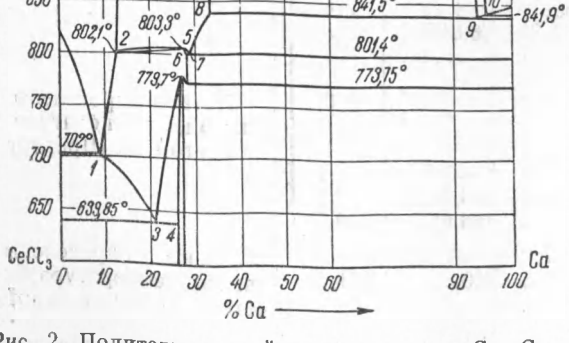


Рис. 2. Политермический разрез системы Ce—Ca—Cl через $CeCl_3$—Ca

Координаты характерных точек, по которым построена диаграмма рис. 1, сведены в табл. 2.

На рис. 2 дан политермический разрез $CeCl_3$—Ca интересный для выяснения механизма реакции (1).

Особенностью диаграммы является значительная растворимость Ce и Ca в своих хлоридах и явная растворимость хлоридов в Ce и Ca. Границы растворимости (на участках, близких к изотермическим разрезам) имеют характерный вид.

Область жидкого шлака ($CeCl_3$ — b — k — $CaCl_2$) ~ 804°. С увеличением количества $CaCl_2$ в насыщенном растворе Ce в $CeCl_3$ содержа

ние Ce падает до очень малого в точке k. Падение растворимости Ce идет и на участке $k\ FF_2F_3$.

Область $Ce_{(ж)}(ahF_4e_5) \sim 804°$. Резкое падение растворимости в точке h указывает ([11]), что в растворе находится соединение $CaCl_2$.

По составам несмешивающихся жидких фаз: F_1(Ce), F_2 (шлак) и F_3(Ca) видно, что содержание Ce в Ca меньше, чем в шлаке ($CaCl_2$+Ca), и содержание хлора в Ce меньше, чем в Ca. Это согласуется с качественной оценкой их сродства и, вероятно, является общим для тройных систем, изображающих реакции восстановления сильными восстановителями.

Несмотря на приближенность, построенная диаграмма дает важные сведения о составах, температурах плавления и процессах кристаллизации продуктов кальциотермического восстановления треххлорида церия.

Поступило
15 IV 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] A. Karl, Bull. Soc. chim. France, 1, 871 (1934). [2] L. L. Quill, The Chemistry and Metallurgy of Miscellanous Materials. Thermodynamics, N. Y., 1950, [3] Н. С. Курнаков, Введение в физико-химический анализ, М.— Л., 1940, стр. 159, [4] Г. Г. Уразов, М. М. Соколова, ЖОХ, 14, 40 (1944). [5] Г. Г. Уразов, П. А. Воробьев, Л. В. Айнбиндер, Металлург, 2, 9 (1936). [6] G. V. Raynor, Phil. Mag., 39, 218 (1948). [7] K. Nichihara, Y. Shimizu, S. Katori, J. Electrochem. Soc. Japan., 18, 179 (1950). [8] T. Kojima, K. Kikuchi, J. Electrochem. Soc. Japan, 21, 177 (1953). [9] H. Schäfer, A. Niklas, Z. angew. Chem., 64, 611 (1952). [10] В. М. Кравченко, ЖПХ, 21, 319 (1949). [11] W. Hume-Rothery, Phil. Mag., 22, 1013 (1936).