

**ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА**

P12-84-633

Ким Сон Чун, Б.Айхлер, И.Звара

**ТЕРМОСУБЛИМАТОГРАФИЯ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ХЛОРИДОВ**

Направлено в "Журнал прикладной химии"

1984

ВВЕДЕНИЕ

Способ препаративного разделения смесей путем фракционного осаждения возогнанных веществ из потока газа-носителя в колонках с продольным отрицательным по ходу газа температурным градиентом^{/1-3/} нашел довольно широкое применение. Процесс разделения основан на различии в летучести компонентов. В случае ультрамалых количеств соединений /например, продуктов ядерных реакций на ускорителях/ летучесть определяется адсорбируемостью молекулярных частиц на поверхности колонки и тогда процесс представляет, в сущности, вариант газо-адсорбционной хроматографии. Его называют термохроматографией^{/4,5/}.

В экспериментах с макроколичествами веществ взаимодействием частиц со стенкой термохроматографической колонки можно пренебречь. В этом случае летучесть определяется только природой вещества. Нам представляется, что сущность процесса можно отразить термином "ТермосублиматогRAFия". Различными авторами этот способ использовался для разделения органических соединений^{/2,6,7/}, а также летучих органических комплексов металлов^{/8,9/}, галогенидов^{/3,10,11,13/}, окислов^{/11,12/} и металлических элементов^{/12/}.

Многочисленные работы были проведены с хлорирующими газами-носителями. Их целью являлось: разделение элементов по группам для увеличения чувствительности активационного анализа геологических образцов^{/11,13/}, физико-химическое исследование образования хлоридами ассоциатов и комплексов^{/3,10,14,15/}, выделение продуктов деления и трансплутониевых элементов^{/14-18/}, приготовление чистых фракций элементов при масс-спектрометрическом изучении их изотопного состава^{/19/}, а также препаративное разделение и очистка неорганических соединений при производстве радиоактивных изотопов^{/20,21/}.

Настоящая работа посвящена систематическому исследованию поведения многочисленных хлоридов металлов и изучению влияния количества образца на положение зон осаждения хлоридов в открытых колонках. Нами разработано простое устройство для абсорбционно-фотометрического измерения "сублиматогRAFам".

ЭКСПЕРИМЕНТ

Схема аппаратуры показана на рис. 1а. Хлорирующий газ получали следующим образом: мембранным насосом с расходом 1 л/ч в установку подавали воздух 1, который осушали в склянке с си-

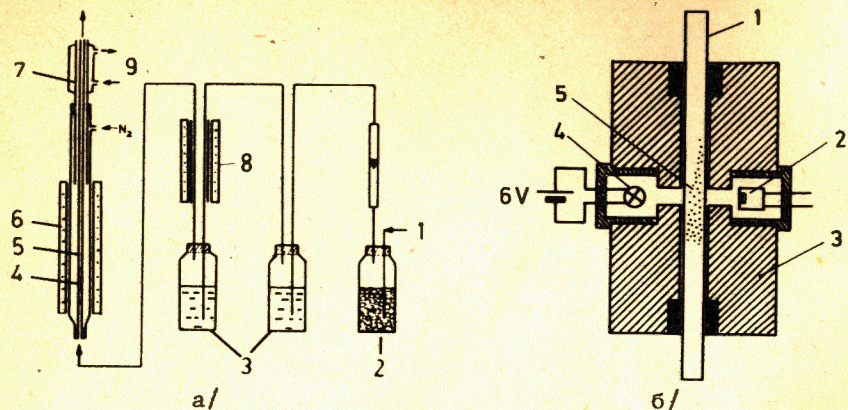


Рис.1. а - схема аппаратуры для термосублиматогрaфии; б - схема фотометрических измерений. Объяснения в тексте.

ликагелем 2 и насыщали парами CCl_4 в барботерах 3. Газ далее поступал в кварцевую трубку, которая нагревалась электропечью 8 до 1000 К для пиролиза CCl_4 . Твердые продукты пиролиза (C_2Cl_6 и др.) осаждались на холодных частях кварцевых трубок и в колонку 5 поступал хлорирующий газ-носитель - смесь N_2 и Cl_2 с примесями O_2 , COCl_2 и CCl_4 . В колонку 5 диаметром 3 мм между тампонами из кварцевой ваты помещали образец 4 - металл, окись или хлорид металла. При сравнительном изучении хлоридов брали по 0,1 миллимоля вещества. Опыт продолжался 60 мин. Температура вдоль колонки падала от 1350 К до комнатной. Для получения более равномерного распределения температуры кварцевую колонку помещали в никелевую трубку 7, охлаждаемую на одном конце водой из термостата. Для предотвращения окисления никелевую трубку обдували азотом. Распределение температуры по колонке показано на рис.2а.

Вертикальное расположение колонки позволяет получить симметричное по окружности осаждение возгоняемого вещества, в отличие от колонок, расположенных горизонтально.

После окончания опыта распределение хлорида в колонке определяли абсорбционно-фотометрическим методом, как это показано на рис.1б. Для этого колонку 1 продвигали через устройство, в котором фотодиодом 2 измерялось поглощение колонкой света от источника 4. Детали крепились в металлическом корпусе 3, ширина коллимирующей щели была 1,5 мм. Сигнал фотодиода усиливался и измерялся милливольтметром. Температурой осаждения $T_{\text{А,эксп}}$ считали температуру в точке максимума поглощения света.

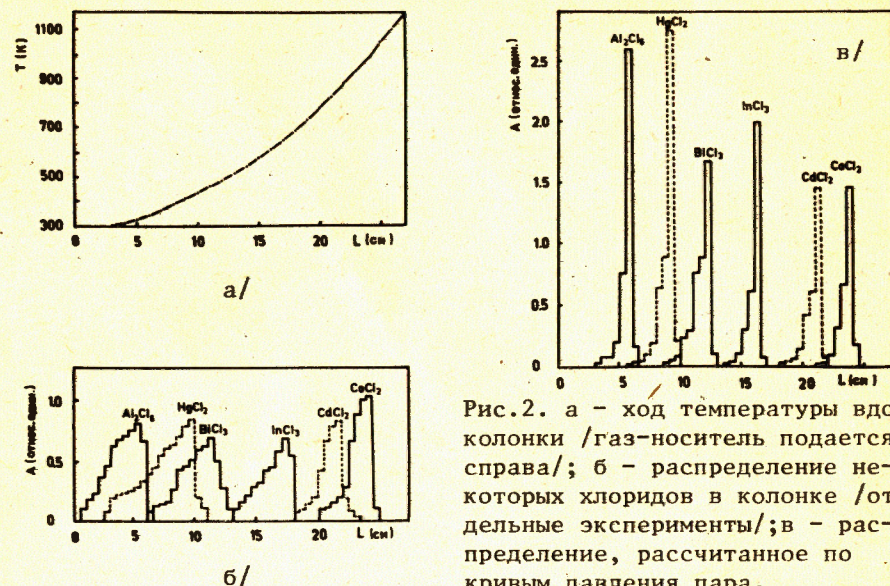


Рис.2. а - ход температуры вдоль колонки /газ-носитель подается справа/; б - распределение некоторых хлоридов в колонке /отдельные эксперименты/; в - распределение, рассчитанное по кривым давления пара.

РЕЗУЛЬТАТ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальное определение температуры осаждения

Нами исследовано по отдельности поведение 27 различных хлоридов металлов в одинаковых условиях. Температура осаждения приведена в табл.1.

Химическое состояние хлоридов специально не проверялось. Для хлоридов Fe, Al, Cu и Pd, которые способны образовывать ассоциаты, предполагалось, что они в области температуры осаждения существуют в виде, соответственно, Fe_2Cl_6 , Al_2Cl_6 , $(\text{CuCl})_3^{/22/}$ и $(\text{PdCl}_2)_5^{/23/}$. В случае переходных металлов учитывалась возможность образования оксихлоридов: MoO_2Cl_2 , WOCl_4 , $\text{NbOCl}_3^{/3,20,21,29/}$ и $\text{UO}_2\text{Cl}_2^{/33/}$.

Расчет температуры осаждения из стандартных энтальпии и энтропии сублимации. Сравнение с экспериментом

Для получения возможно более простого соотношения, связывающего летучесть хлоридов и температуру их осаждения при данных экспериментальных условиях, мы использовали следующие приближения и упрощения при описании процесса.

- время хлорирования и улетучивания хлорида со стартовой позиции /время ввода пробы/ невелико по сравнению с продолжительностью опыта;

Таблица 1
Стандартные энтальпии и энтропии сублимации хлоридов
и температура их осаждения в определенных условиях
экспериментов в количестве 0,1 миллимоля

Хлорид	$\Delta H_{\text{с}}^{\circ}$ ($\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$)	$\Delta S_{\text{с}}^{\circ}$ ($\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$)	Ссылки	$T_{\text{А, теор}}$ (К)	$T_{\text{А, р}}$ (К)	$T_{\text{А, эксл}}$ (К)
AgCl	219,5	149,9	/25/	1096	-	1016
Al ₂ Cl ₆	114,0	254,8	/22,24/	376	333	333
Au ₂ Cl ₆	113,7	-	/24,26/	-	-	495
BaCl ₂	332,6	176,8	/24/	1467	-	-
BeCl ₂	142,4	156,4	/24/	690	-	623
BiCl ₃	113,4	181,7	/24/	489	485	458
CaCl ₂	311,2	167,2	/24,32/	1433	-	-
CaCl ₂	196,2	170,5	/25/	890	828	848
CoCl ₂	225,9	186,1	/25/	957	933	993
CrCl ₃	259,4	228,5	/34/	931	-	936
CrCl ₄	78,2	129,3	/24/	436	-	-
CuCl	210,4	166,5	/24/	972	-	1103
(CuCl) ₃	155,6	168,3	/24,27/	713	-	688
DyCl ₃	281,5	228,4	/25/	1011	-	-
Fe ₂ Cl ₆	143,9	252,4	/25,27/	476	473	438
FeCl ₃	145,8	220,4	/25/	541	-	-
FeCl ₂	209,2	180,7	/25/	907	-	-
HfCl ₄	109,6	182,4	/25/	472	448	473
HgCl ₂	79,4	148,6	/25/	400	413	423
HoCl ₃	288,2	223,8	/25/	1053	-	-
InCl ₃	156,9	-	/24/	-	613	643
KCl	205,7	156,4	/24/	996	-	-
LaCl ₃	330,5	226,8	/25/	1194	-	-
LiCl	208,2	153,4	/24/	1024	-	-
LuCl ₃	279,0	217,1	/25/	1054	-	-
MgCl ₂	240,5	181,8	/32/	1038	1076	1103
MnCl ₂	217,5	177,1	/25/	958	993	903
MoCl ₅	75,3	200,8	/24,34/	300	343	-
MoCl ₆	83,7	172,8	/24,25/	376	-	-
MoOCl ₄	72,4	104,6	/24/	468	353	-
MoOCl ₃	115,5	146,4	/24/	589	-	-
MoO ₂ Cl ₂	84,1	205,0	/34/	330	343	300
NaCl	229,8	157,1	/24/	1110	-	-

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
NbCl ₅	84,7	154,2	/24,32/	410	-	-
NbOCl ₃	128,0	204,6	/25/	503	473	483
NdCl ₃	319,2	226,8	/25/	1153	-	-
NiCl ₂	238,4	196,0	/25/	968	960	1018
PbCl ₂	190,7	238,0	/24/	662	783	708
(PdCl ₂) ₅	267,7	-	/24,26/	-	-	903
PrCl ₃	327,5	226,1	/25/	1186	-	-
RbCl	205,8	157,7	/24/	991	-	-
RhCl ₃	347,2	214,6	/25/	1312	-	-
RuCl ₃	140,6	210,4	/24/	510	-	-
SbCl ₃	68,6	153,6	/24/	337	-	-
SeCl ₃	247,2	209,6	/25/	953	-	-
SmCl ₂	318,2	189,9	/25/	1327	-	-
SrCl ₂	341,8	182,0	/24,35/	1437	-	-
TaCl ₅	95,2	185,7	/25/	404	388	398
ThCl ₄	216,7	193,7	/25/	889	-	-
TiCl ₄	52,3	143,3	/24/	270	-	-
TlCl	136,4	144,8	/24,32/	700	713	628
TmCl ₃	280,3	229,7	/25/	1002	-	-
UO ₂ Cl ₂	251,0	-	/25/	-	-	993
UCl ₄	199,1	192,7	/25/	821	-	-
WCl ₆	88,9	157,3	/24,32/	429	-	-
WOCl ₄	83,7	213,3	/34/	318	353	353
YbCl ₂	354,3	191,6	/25/	1467	-	-
ZnCl ₂	149,3	165,1	/25/	694	688	688
ZrCl ₄	111,7	186,7	/25/	472	463	448

- в области $T_{\text{А}}$ быстро достигается равновесие газ - конденсированная фаза;
- взаимодействие со стенкой колонки пренебрежимо мало;
- химическое состояние хлоридов при движении по колонке не изменяется;
- газообразные компоненты ведут себя как идеальные газы;
- объем газообразных хлоридов пренебрежимо мал по сравнению с объемом газа-носителя;
- энтальпия и энтропия сублимации не зависят от температуры.

В таком случае в зоне осаждения происходит постоянное перемещение вещества с газом-носителем и достигается насыщение газаносителя парами хлорида.

Рассчитаем температуру, при которой для данного объема газа с определенным количеством хлорида пар становится насыщенным и начинается выделение твердой фазы. В соответствии с принятыми приближениями зависимость упругости насыщенного пара от температуры имеет вид

$$-R \cdot T_A \cdot \ln \frac{P}{P_0} = \Delta G_s^\circ = \Delta H_s^\circ - T_A \cdot \Delta S_s^\circ \quad /1/$$

С учетом уравнения

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T_A \quad /2/$$

и очевидного равенства

$$V = T_A \cdot \bar{V}_0 \cdot t_v / T_0 \quad /3/$$

из /1/ получается

$$\ln \frac{n \cdot R \cdot T_0}{\bar{V}_0 \cdot t_v \cdot P_0} = \frac{-\Delta G_s^\circ}{R \cdot T_A} = \frac{-\Delta H_s^\circ}{R \cdot T_A} + \frac{\Delta S_s^\circ}{R} \quad /4/$$

Отсюда следует

$$T_A = \frac{-\Delta H_s^\circ}{R \cdot \ln \left(\frac{n \cdot R \cdot T_0}{\bar{V}_0 \cdot t_v \cdot P_0} \right) - \Delta S_s^\circ} \quad /5/$$

В уравнениях /1/-/5/ приняты следующие обозначения: V - пропущенный газовый объем в течение t_v и при T_A, P - равновесное давление пара хлорида, P_0 - стандартное давление /1 атм/, ΔH_s° - стандартная энтальпия сублимации, ΔG_s° - термодинамический стандартный потенциал процесса сублимации, ΔS_s° - стандартная энтропия сублимации, T_0 - стандартная температура /298,13 К/, R - универсальная газовая постоянная, \bar{V}_0 - объемный расход при T_0 и P_0 , t_v - продолжительность опыта, n - количество молей хлорида.

В табл.1 собраны литературные данные по ΔH_s° и ΔS_s° и рассчитанные из уравнения /5/ температуры осаждения $T_{A, теор}$. Среднеквадратичное отклонение экспериментально определенных температур

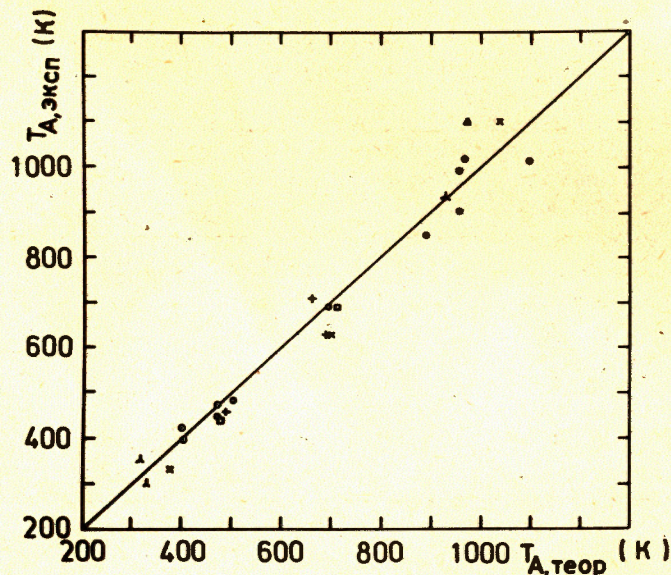


Рис.3. Сравнение теоретических и экспериментальных значений температур осаждения.

осаждения $T_{A, эксп}$ от $T_{A, теор}$ составляет 50 К /см. рис.3/. Причиной отклонений являются, по-видимому, приближения при выводе уравнения /7/, особенно предположение о независимости ΔH_s° и ΔS_s° от температуры. Для некоторых хлоридов известны только значения ΔH_s° . В этом случае нами по уравнению /5/ исходя из $T_{A, эксп}$ рассчитаны отсутствующие в литературе значения ΔS_s° , а далее - стандартные энтропии образования. Результаты приведены в табл.2.

Расчет профиля распределения из кривых давления пара

В табл.1 указаны также температуры осаждения, вычисленные по кривым давления пара, $T_{A, p}$. Видно, что значения $T_{A, p}$ ближе к $T_{A, эксп}$, чем значение $T_{A, теор}$.

На рис.26 показаны экспериментальные профили распределения шести хлоридов вдоль колонки /данные отдельных опытов/. Они дают представление о возможности разделения некоторых смесей при условии, что компоненты не взаимодействуют друг с другом. Для сравнения по кривым давления пара CoCl_2 , CdCl_2 , HgCl_2 /27/, InCl_3 /28/, Al_2Cl_6 и BiCl_3 /22,31/ были рассчитаны профили распределения этих хлоридов для одинаковых условий с экспериментом

Таблица 2

Стандартные энтропии сублимации и энтропии образования, рассчитанные по результатам сублиматографических экспериментов

Хлорид	ΔH_s^0 (кДж/моль)	$T_{A, \text{эксп}}$ (К)	ΔS_s^0 (Дж/моль·град)	s^0 (г)	s^0 (кр.)
InCl_3	156,9	643	194 ± 18	332 ± 18	$138,0$ /24/
$(\text{PbCl}_2)_5$	267,7	903	247 ± 15	-	-
Au_2Cl_6	114,0	495	180 ± 21	$498,4$ /25/	318 ± 21 *
UO_2Cl_2	251,0	993	203 ± 13	354 ± 15	$150,5$ /25/

* $2 \cdot S_{\text{AuCl}_3}^0$ (кр)

в предположении, что имеется равновесие /рис.2в/. Были выбраны такие хлориды, которые существуют в однозначно определенных химических состояниях при условиях опытов.

Видно, что имеется существенная разница между теорией и расчетом. Для количественной характеристики отклонения от равновесия в зоне осаждения нами были обработаны экспериментальные данные о профилях низкотемпературных ветвей пиков некоторых хлоридов. Если A - относительное оптическое поглощение - считать пропорциональным количеству вещества, осажденному на единицу длины, то при достижении равновесия должно быть

$$\log A = a \cdot T^{-1} + C, \quad /6/$$

где

$$a = \frac{-\Delta H_s^0}{2,303 \cdot R} \quad /7/$$

и T - абсолютная температура на данном отрезке колонки.

В табл.3 приведены экспериментальные значения величины a , а также отношения ΔH_s^0 , вычисленных из уравнения /7/ к ΔH_s^0 , по литературным данным /табл.1/. Ширина экспериментальных пиков на половине высоты $b_{0,5}$, значения которой даны в табл.3, намного выше ширины пиков на рис.2в, т.е. профиль зон осаждения не соответствует установлению равновесия. С другой стороны, близость $T_{A, \text{эксп}}$ и $T_{A, \text{теор}}$ свидетельствует о достижении равновесия.

Таблица 3

Характеристики положения и профиля зоны осаждения некоторых хлоридов.

Хлорид	$T_{A, \text{эксп}}$ (К)	Полуширина $b_{0,5}$ (К)	Наклон a из (6)	ΔH_s^0 , выч из (7) ΔH_s^0 (табл.1)
HgCl_2	423	75	-1019	0,25
BiCl_3	458	90	-2249	0,38
InCl_3	643	90	-2893	0,35
SbCl_2	848	97	-6119	0,60
CoCl_2	993	115	-4731	0,40

Это только кажущееся противоречие. Оно объясняется тем, что осаждение действительно начинается при температурах, соответствующих равновесию, но затем относительно медленная диффузия молекул к стенкам затягивает снятие перенасыщения, или же, что нам кажется более вероятным, мелкие кристаллы, которые образуются непосредственно в газовой фазе без контакта со стенкой колонки, транспортируются газом-носителем на значительные расстояния.

Отметим, что в /3/, где изучалось образование, например, KTaCl_6 при взаимодействии паров TaCl_5 в колонке с насадкой из мелкокристаллического KCl , были получены профили зон, весьма близкие к теоретическим. Законы равновесия при образовании фазы двойного соединения по форме такие же, как при конденсации /уравнение /1//.

Корреляция температур осаждения со стандартными энтальпиями сублимации

На рис.4 показана корреляционная "зависимость" $T_{A, \text{теор}}$ от ΔH_s^0 для 55 хлоридов. Уравнение прямой имеет вид:

$$T_{A, \text{теор}} = (83 \pm 31) + (3,76 \pm 0,15) \cdot \Delta H_s^0 \quad /8/$$

Коэффициент корреляции равен 0,96, средняя квадратичная ошибка - 96 К. Отклонения здесь обусловлены преимущественно индивидуальными отличиями ΔS_s^0 . Отклонения особенно велики в случае образования ассоциированных молекул в газе или же конденсированной фазе, а также в случае хлоридов, имеющих молекулярную решетку /например, HgCl_2 /22/ /.

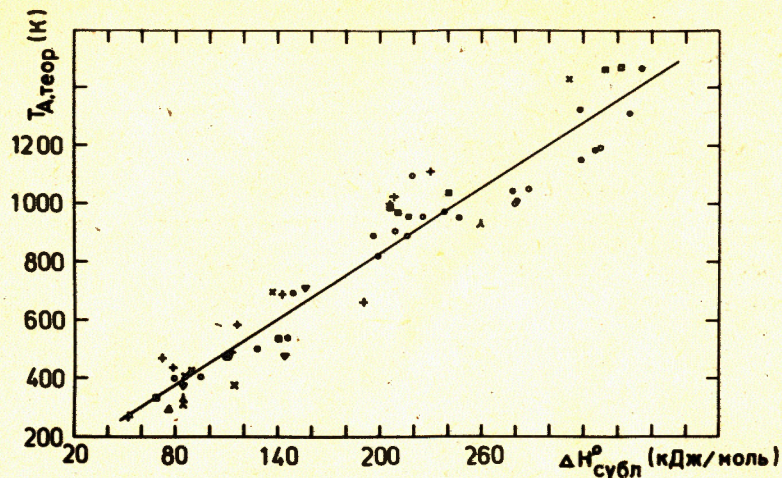


Рис.4. Корреляция теоретических значений температур осаждения и стандартной энтальпии сублимации.

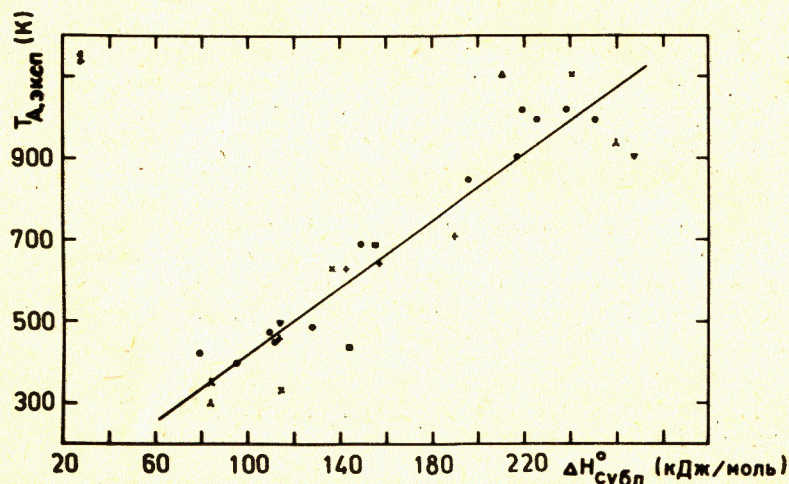


Рис.5. Корреляция экспериментальных значений температур осаждения и стандартной энтальпии сублимации.

На рис.5 показано аналогичное соотношение между экспериментальными данными для 27 хлоридов и ΔH_s^0 . В этом случае уравнение прямой имеет вид:

$$T_{A, \text{эксп}} = (13 \pm 54) + (4,07 \pm 0,31) \cdot \Delta H_s^0 \quad /9/$$

Коэффициент корреляции равен 0,94, а средняя квадратичная ошибка ± 95 K, т.е. такая же, как и для $T_{A, \text{теор}}$. Такая корреляция может

использоваться только для грубых оценок температур осаждения или для оценки ΔH_s^0 по $T_{A, \text{эксп}}$.

Зависимость температуры осаждения от количества хлоридов

Эти исследования проводились с CoCl_2 и HgCl_2 в интервале навесок от 10^{-7} до 10^{-4} моль. Экспериментальные результаты вместе с рассчитанными по уравнению /5/ значениями T_A /пунктир/ показаны на рис.6. В пределах ошибок измерения эти значения совпадают.

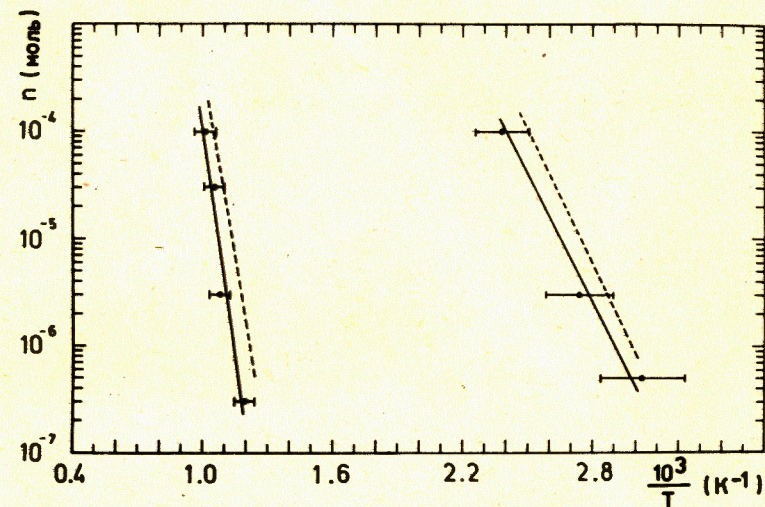


Рис.6. Зависимость температур осаждения CoCl_2 и HgCl_2 от количества вещества. Пунктир - расчет.

Выбор оптимальных условий разделения

Эффективность разделения двух компонентов зависит как от их летучести, так и от экспериментальных условий. Мерой эффективности разделения можно считать разрешение γ , которое определяется, как и в случае газовой хроматографии^{/30/}, функцией полуширин пиков $b_{0,5}$ (K) и температур осаждения:

$$\gamma = 1,177 \left(\frac{T_{A(2)} - T_{A(1)}}{b_{0,5(1)} - b_{0,5(2)}} \right) \quad /10/$$

В табл.4 приведены для некоторых комбинаций хлоридов разрешения, найденные нами /по данным рис.2б/. С применением описанной аппаратуры можно в ряде случаев получить значительную степень разрешения $\gamma > 1,3/$.

Таблица 4

Разрешение для некоторых комбинаций хлоридов

Комбинация хлоридов	Разрешение r по (10)	Комбинация хлоридов	Разрешение r по (10)
HgCl ₂ - BiCl ₃	0,25	BiCl ₃ - CdCl ₂	2,46
HgCl ₂ - InCl ₃	1,57	BiCl ₃ - CoCl ₂	3,07
HgCl ₂ - CdCl ₂	2,91	InCl ₃ - CdCl ₂	1,29
HgCl ₂ - CoCl ₂	3,53	InCl ₃ - CoCl ₂	2,01
BiCl ₃ - InCl ₃	1,21	CdCl ₂ - CoCl ₂	0,81

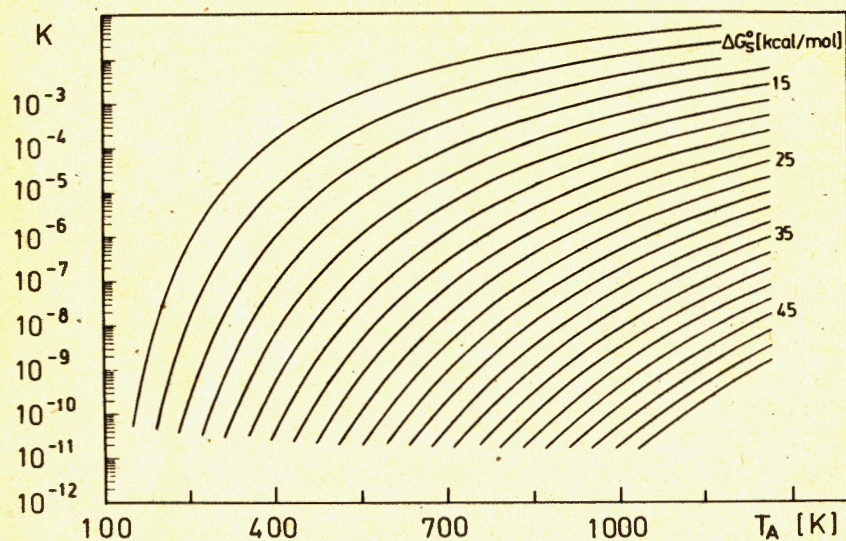


Рис.7. Зависимость температуры осаждения от экспериментальных условий и термодинамических стандартных потенциалов сублимации.

Для теоретического выяснения влияния некоторых экспериментальных параметров на эффективность разделения на рис.7 приведено семейство кривых, представляющих решение уравнения

$$K = \frac{n \cdot R \cdot T_0}{V_0 \cdot t_v \cdot P_0} = \exp\left(-\frac{\Delta G_s^0}{R \cdot T_A}\right),$$

/11/

относительно T_A при различных значениях ΔG_s^0 .

Из графика следует, что при одинаковой стартовой температуре около 1200 К вещества высокой летучести /низкие ΔG_s^0 / в начале процесса разделения быстро транспортируются по T_A , а потом, с возрастанием значения произведения $V_0 \cdot t_v$, несущественно изменяют свою позицию. А вещества низкой летучести постоянно транспортируются в направлении низкой температуры.

Получению большой разности между температурами осаждения компонентов в общем случае способствует короткая продолжительность опыта и низкий расход газа-носителя. Минимально возможное значение этих параметров ограничено скоростью улетучивания хлоридов на стартовой позиции.

Понижение скорости газа-носителя способствует уменьшению ширины экспериментальных пиков, что важно для повышения эффективности разделения. Диаметр колонки теоретически не влияет на положение зоны осаждения и должен определяться количеством разделяемых веществ. Чтобы пики были более узкими, желательно, по видимому, применять колонки по возможности меньшего диаметра.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Фракционное осаждение неорганических хлоридов в колонке, вдоль которой температура понижается от 1350 К до комнатной, позволяет проводить препаративное разделение многих пар элементов или многокомпонентных смесей по группам.

В случае макроколичеств хлоридов можно довольно точно оценить температуру осаждения при помощи эмпирических корреляций T_A с ΔH_s^0 , с использованием отношений, связывающих T_A с термодинамическими данными и экспериментальными параметрами или из кривых давления насыщенного пара.

Возможность разделения смесей заведомо ограничивается в случае взаимодействия между компонентами /комплексобразование в газовой или твердой фазах, образование твердого раствора/.

После предварительной калибровки возможна грубая оценка количества вещества по площади пиков фотометрически измеренной зоны осаждения.

Представленный методический вариант термосублиматогрaфии можно рекомендовать для разделения элементов по группам при анализе минералогических и металлургических проб. Как препаративный способ разделения этот метод особенно пригоден для разделения и очистки малых количеств дорогостоящих веществ и для производства радиоактивных препаратов высокой чистоты. Еще раз следует подчеркнуть, что приведенные обсуждения относятся к слу-

чаю, когда количества отдельных компонентов близки по порядку величины.

ЛИТЕРАТУРА

1. Behrens M., Fischer A. *Naturwissenschaften*, 1954, vol.41, p.13.
2. Kaiser R.E. *Anal.Chem.*, 1973, vol.45, No 6, p. 965.
3. Звара И., Тарасов Л.К. *Ж.Н.Х.* 1962, вып.12, с. 2666.
4. Merinis J., Bouissieres G. *Radiochimica Acta*, 1969, vol.12, p. 141.
5. Eichler B., Zvara I. *Radiochimica Acta*, 1982, vol.30, p. 233.
6. Yasumasa Sh. *Anal.Chem.*, 1973, vol. 45, No 2. p. 411.
7. Jantzen E., Witgert H. *Fette und Seifen*, 1939, vol. 46, p. 563.
8. Berg E.W., Hartlage F.R. *Anal.Chim. Acta*, 1966, vol. 34, p. 46.
9. Sakanoue M., Amano R. *Transplutonium 1975*, eds. W.Müller and R.Lindner, North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1976.
10. Westgard L., Rudstam G., Jonsson O.C. *J.Inorg. Nucl.Chem.*, 1969, vol. 31, p. 3747.
11. Eichler B., Loos G., Saupe H. *Report ZfK-422*, Rossendorf, 1980, p. 90.
12. Жуйков Б.Л. ОИЯИ, P12-82-63, Дубна, 1982.
13. Саттаров Г., Кист А.А., Хатамов Ш. *Радиохимия*, 1980, т. 22, с. 898.
14. Травников С.С., Давыдов А.В., Мясоедов Б.Ф. *Радиохимия*, 1979, том. 21, с. 579.
15. Travnikov S.S., Davydov A.V., Myasoedov B.F. *J.Radioanal. Chem.*, 1975, vol. 25, p. 17.
16. Травников С.С., Давыдов А.В., Мясоедов Б.Ф. *Ж.анал.хим.*, 1975, XXX /12/, с. 2354.
17. Travnikov S.S., Davydov A.V., Myasoedov B.P. *Radiochem. Radioanal.Letters*, 1976, vol. 24, p. 281.
18. Davydov A.V., Travnikov S.S., Myasoedov B.F. *J.Radioanal. Chem.*, 1973, vol. 14, p. 285.
19. Perron C. *J.Radioanal.Chem.*, 1977, vol. 40, p. 85.
20. Helas G., Hoffmann P., Bächmann K. *Radiochem.Radioanal. Letters*, 1977, vol. 30, p. 371.
21. Guethert A., Muenze R., Eichler B. *J.Radioanal.Chem.*, 1981, vol. 62, p. 91.
22. Фурман А.А. *Неорганические хлориды*, "Химия", М., 1980.
23. Bell W.E., Merten U., Tagani M. *J.Phys.Chem.*, 1961, vol.65, p. 510.
24. Карапетьянц М.Х. *Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ*. "Химия", М., 1968.
25. *Термодинамические константы веществ*. Справочник под ред. В.П.Глушко, вып.6, ВИНТИ, М., 1972.
26. Гурвич Л.В. *Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродства к электрону*. "Наука", М., 1974.
27. Varin J., Knacke O. *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer Verlag, Heidelberg, 1973.
28. *Справочник по химии*, том. 1, под ред. Б.П.Никольского, "Химия", М., 1971.
29. Helas G., Hoffmann P., Bächmann K. *J.Radioanal.Chem.*, 1978, vol. 47, p. 159.
30. Менайр Г., Бонелли Е. *Введение в газовую хроматографию*. "Мир", М., 1970.
31. Ефремов А.И. *Свойства неорганических соединений*, "Химия", Л., 1983.
32. Киреев В.Е. *Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций*. "Химия", М., 1975.
33. Krahe J., Müller F. *Zur Thermochemie der Stoffsysteme U, Th, Pa, C, O₂, Cl*. Report Jul-565-Ct, Jülich, 1968.
34. Dellien J., Hall F.M., Nepler L.C. *Chem.Rev.*, 1976, vol. 76, p. 283.
35. Parker V.B., Wagmann D.D., Evans W.H. *NBS Techn.Note*, No 270, iss. 6, Washington, 1971.

Рукопись поступила в издательский отдел
14 сентября 1984 года.

В Объединенном институте ядерных исследований начал выходить сборник "Краткие сообщения ОИЯИ". В нем будут помещаться статьи, содержащие оригинальные научные, научно-технические, методические и прикладные результаты, требующие срочной публикации. Будучи частью "Сообщений ОИЯИ", статьи, вошедшие в сборник, имеют, как и другие издания ОИЯИ, статус официальных публикаций.

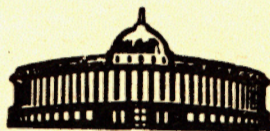
Сборник "Краткие сообщения ОИЯИ" будет выходить регулярно.

The Joint Institute for Nuclear Research begins publishing a collection of papers entitled *JINR Rapid Communications* which is a section of the JINR Communications and is intended for the accelerated publication of important results on the following subjects:

- Physics of elementary particles and atomic nuclei.
- Theoretical physics.
- Experimental techniques and methods.
- Accelerators.
- Cryogenics.
- Computing mathematics and methods.
- Solid state physics. Liquids.
- Theory of condensed matter.
- Applied researches.

Being a part of the JINR Communications, the articles of new collection like all other publications of the Joint Institute for Nuclear Research have the status of official publications.

JINR Rapid Communications will be issued regularly.



Ким Сон Чун, Айхлер Б., Звара И.
Термосублиматография неорганических хлоридов

P12-84-633

Получены сублиматограммы 27 отдельных хлоридов металлов, взятых в количествах 10^{-7} - 10^{-4} молей. Выведена формула, связывающая температуру осаждения T_A с термодинамическими свойствами вещества и параметрами эксперимента и по ней вычислены T_A некоторых хлоридов металлов. Рассмотрена корреляция между T_A хлоридов и их стандартными энтальпиями сублимации. Обсуждается влияние некоторых параметров на осаждение паров в колонке с точки зрения выбора оптимальных условий разделения веществ. Разработано приспособление для абсорбционно-фотометрического измерения сублиматограмм.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1984

Перевод Л.В.Пашкевич

Kim Son Chun, Eichler B., Zvara I.
Thermosublimatography of Inorganic Chlorides

P12-84-633

The sublimatograms of 27 chlorides of metallic elements in the mass range from 10^{-7} to 10^{-4} moles have been obtained. Pertinent formulae have been deduced describing the desublimation temperature, T_A , as a function of the thermodynamical properties of the chlorides and the experimental parameters. On this basis, there have been calculated the T_A values of a number of chlorides. A correlation of T_A with the standard enthalpies of sublimation is observed. The influence of some parameters on the desublimation of the gaseous chlorides in the column is discussed in order to find optimal conditions for the separation of the chlorides. An experimental arrangement has been developed for the absorption-photometric measurements of the sublimatograms.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Reactions, JINR.
Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1984