

УДК 546.654'161.03 + 546.655.3'161.03 +
+ 546.656'161.03 + 546.657'161.03]:531.78

А. В. СУВОРОВ, Е. В. КРЖИЖАНОВСКАЯ, Г. И. НОВИКОВ

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ФТОРИДОВ НЕКОТОРЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Фториды редкоземельных элементов (р.з.э.) приобретают в настоящее время все большее практическое значение. Однако свойства их изучены совершенно недостаточно. До сих пор в литературе отсутствуют экспериментально определенные термодинамические данные для этих веществ, такие как ΔH , ΔS образования, сублимации, испарения и т. д.

Правда, в одной из наиболее распространенных монографий, посвященной химии редкоземельных элементов [1], в части, относящейся к галогенидам р.з.э., приводятся значения теплот испарения и плавления всех галогенидов р.з.э. Но достоверность их в большинстве случаев невелика. В частности для фторидов эти оценочные величины приняты одинаковыми в пределах каждой из подгрупп семейства ($\Delta H_{\text{плвл}} = 8$ ккал, $\Delta H_{\text{исп}} = 62$ ккал — для цериевой и $\Delta H_{\text{плвл}} = 8$ ккал, $\Delta H_{\text{исп}} = 60$ ккал — для иттриевой).

С целью уточнения указанных характеристик нами предпринято изучение процессов сублимации трифторидов лантана, церия, празеодима и неодима с помощью комбинации двух эффузионных методов на установке, описанной в [2].

Для расширения температурного интервала измерений в установку были внесены некоторые изменения. Для работы при высоких температурах была собрана печь, нагревателем которой служила молибденовая спираль, укрепленная на алунодовом каркасе, как показано на рис. 1. Такая конструкция печи позволяла получить в условиях вакуума температуру до 1400°C в достаточно большом объеме. Использование спирального нагревателя сильно уменьшило влияние магнитного поля на ячейку, что дало возможность производить торсионные измерения, используя металлические молибденовые ячейки*.

Параметры ячейки: диаметр отверстия $d = 0,4$ мм и глубина его $l = 0,1$ мм или $d = 1,5$ мм при $l = 1$ мм. В связи с конечной величиной l в расчетной

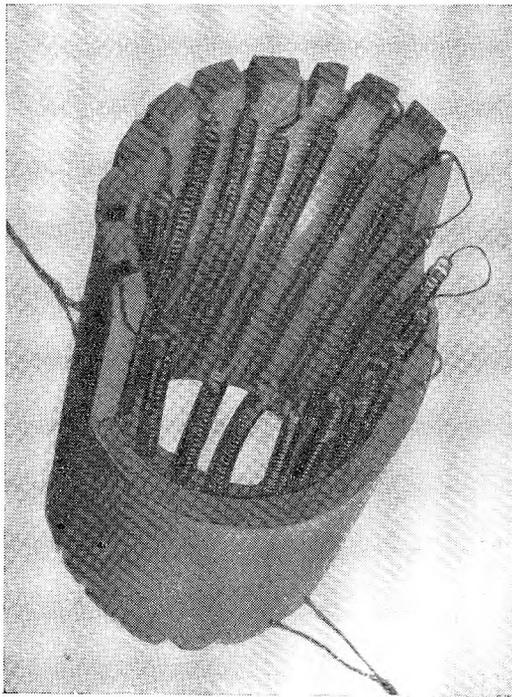


Рис. 1. Печь

* При любой другой конструкции нагревателя включение его в сеть вызывало сильную наводку на отклонение металлической эффузионной ячейки.

формуле $p = G\sqrt{2\pi RT/M}$ был учтен множитель Кляузинга (3), равный 0,60 в ячейках с глубиной отверстия 1,5 мм и 0,89 — в ячейках глубиной 0,4 мм.

В процессе работы остаточное давление в приборе при температуре нагревателя 1000° С составляло величину $2 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.

Для проверки работы прибора был использован близкий по свойствам к фторидам р. з. э. СаF₂, давление насыщенного пара которого достаточно хорошо изучено Шульцем и Сирей [4] эффузионным методом в графитовых камерах.

Давление пара СаF₂ измерялось в интервале 1100—1250° С, результаты измерений приведены на рис. 2. Как видно из графика, полученные результаты хорошо совпадают с данными [4]. Совпадение экспериментальных данных позволяет сделать вывод, что в условиях опыта материал ячеек (молибден) не реагирует с исследуемыми фторидами.

Давление насыщенного пара над твердыми фторидами р. з. э. измерялось в интервале 1070—1220° С. Результаты четырех серий измерений приведены в табл. 1 и на рис. 3. Полученные данные были обработаны по методу наименьших квадратов и найдена зависимость давления насыщенного пара (мм рт. ст.)

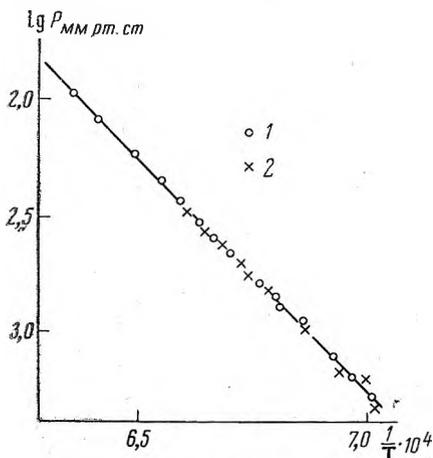


Рис. 2

Рис. 2. Давление пара СаF₂.

1 — данные [4]; 2 — наши данные

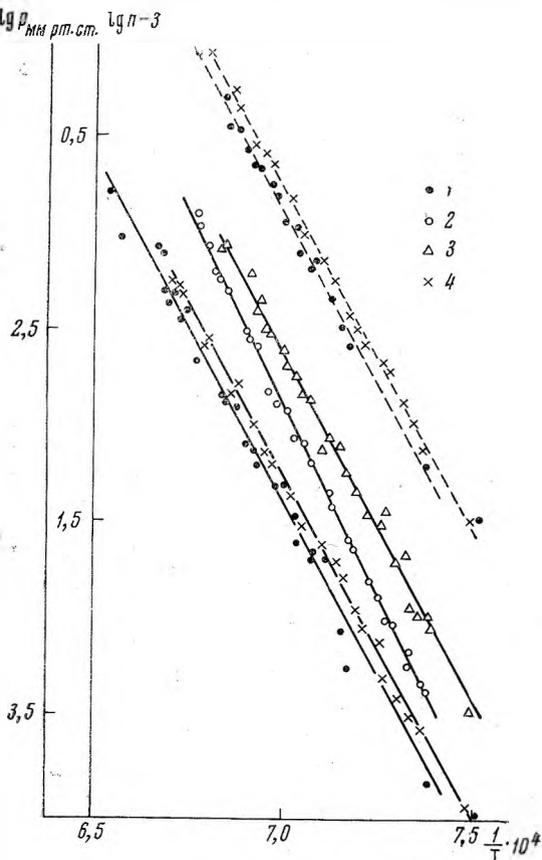


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость логарифма давления пара над твердыми LaF₃, CeF₃, PrF₃ и NdF₃ от обратной температуры, полученные: — методом Кнудсена, — — — торсионным методом

1 — LaF₃; 2 — CeF₃; 3 — PrF₃; 4 — NdF₃

от обратной температуры, в интервале 1070 до 1220° С.

$$\lg p_{\text{LaF}_3} = 9,56 \pm 0,02 - \frac{17\,850 \pm 100}{T}$$

$$\lg p_{\text{CeF}_3} = 11,73 \pm 0,02 - \frac{20\,000 \pm 100}{T}$$

$$\lg p_{\text{PrF}_3} = 10,00 \pm 0,02 - \frac{18\,000 \pm 100}{T}$$

$$\lg p_{\text{NdF}_3} = 9,51 \pm 0,02 - \frac{17\,700 \pm 100}{T}$$

Таблица 1

| PrF ₃ | | NdF ₃ | | | LaF ₃ | CeF ₃ | | | |
|------------------|-----------------------|------------------|-----------------------|--------------------------|------------------|-----------------------|--------------------------|-------|-----------------------|
| t, °C | p, мм рт. ст. | t, °C | p, мм рт. ст. | Торз. (в делениях шкалы) | t, °C | p, мм рт. ст. | Торз. (в делениях шкалы) | t, °C | p, мм рт. ст. |
| 1062 | 3,23·10 ⁻⁴ | 1063 | 1,82·10 ⁻⁴ | 32 | 1060 | 1,78·10 ⁻⁴ | 26 | 1044 | 3,71·10 ⁻⁴ |
| 1079 | 5,36·10 ⁻⁴ | 1086 | 2,95·10 ⁻⁴ | 49 | 1082 | 2,09·10 ⁻⁴ | 45 | 1047 | 3,80·10 ⁻⁴ |
| 1081 | 5,75·10 ⁻⁴ | 1090 | 3,16·10 ⁻⁴ | 58 | 1122 | 4,26·10 ⁻⁴ | 91 | 1048 | 3,16·10 ⁻⁴ |
| 1087 | 5,90·10 ⁻⁴ | 1097 | 3,55·10 ⁻⁴ | 65 | 1124 | 5,25·10 ⁻⁴ | 102 | 1050 | 4,26·10 ⁻⁴ |
| 1090 | 6,03·10 ⁻⁴ | 1104 | 3,98·10 ⁻⁴ | 78 | 1130 | 8,13·10 ⁻⁴ | 120 | 1059 | 5,50·10 ⁻⁴ |
| 1093 | 7,95·10 ⁻⁴ | 1106 | 4,90·10 ⁻⁴ | 81 | 1138 | 8,30·10 ⁻⁴ | 150 | 1060 | 5,62·10 ⁻⁴ |
| 1097 | 8,33·10 ⁻⁴ | 1114 | 5,37·10 ⁻⁴ | 91 | 1141 | 8,13·10 ⁻⁴ | 145 | 1067 | 6,46·10 ⁻⁴ |
| 1101 | 9,89·10 ⁻⁴ | 1117 | 6,02·10 ⁻⁴ | 100 | 1146 | 8,90·10 ⁻⁴ | 160 | 1072 | 7,09·10 ⁻⁴ |
| 1103 | 8,50·10 ⁻⁴ | 1123 | 7,25·10 ⁻⁴ | 110 | 1148 | 1,05·10 ⁻³ | 185 | 1077 | 8,50·10 ⁻⁴ |
| 1106 | 8,95·10 ⁻⁴ | 1129 | 7,94·10 ⁻⁴ | 135 | 1155 | 1,26·10 ⁻³ | 190 | 1080 | 9,12·10 ⁻³ |
| 1112 | 1,05·10 ⁻³ | 1135 | 8,72·10 ⁻⁴ | 150 | 1159 | 1,27·10 ⁻³ | 225 | 1089 | 1,09·10 ⁻³ |
| 1117 | 1,20·10 ⁻³ | 1144 | 7,77·10 ⁻⁴ | 180 | 1161 | 1,58·10 ⁻³ | 240 | 1094 | 1,20·10 ⁻³ |
| 1124 | 1,35·10 ⁻³ | 1151 | 1,18·10 ⁻³ | 220 | 1171 | 1,41·10 ⁻³ | 260 | 1100 | 1,45·10 ⁻³ |
| 1126 | 1,58·10 ⁻³ | 1162 | 1,41·10 ⁻³ | 270 | 1173 | 1,55·10 ⁻³ | 270 | 1105 | 1,62·10 ⁻³ |
| 1132 | 1,66·10 ⁻³ | 1166 | 1,51·10 ⁻³ | 285 | 1176 | 1,58·10 ⁻³ | 295 | 1107 | 1,66·10 ⁻³ |
| 1136 | 1,55·10 ⁻³ | 1172 | 1,82·10 ⁻³ | 305 | 1180 | 2,00·10 ⁻³ | 330 | 1112 | 1,95·10 ⁻³ |
| 1140 | 2,09·10 ⁻³ | 1179 | 2,29·10 ⁻³ | 380 | 1186 | 2,04·10 ⁻³ | 340 | 1114 | 2,04·10 ⁻³ |
| 1145 | 2,14·10 ⁻³ | 1183 | 2,09·10 ⁻³ | 415 | 1188 | 2,13·10 ⁻³ | 500 | 1117 | 2,19·10 ⁻³ |
| 1148 | 2,40·10 ⁻³ | 1197 | 2,95·10 ⁻³ | 525 | 1206 | 2,63·10 ⁻³ | 530 | 1127 | 2,89·10 ⁻³ |
| 1154 | 2,57·10 ⁻³ | 1199 | 2,89·10 ⁻³ | — | 1208 | 3,55·10 ⁻³ | — | 1129 | 3,02·10 ⁻³ |
| 1155 | 2,82·10 ⁻³ | 1211 | 3,89·10 ⁻³ | — | 1212 | 3,38·10 ⁻³ | — | 1131 | 3,16·10 ⁻³ |
| 1164 | 3,09·10 ⁻³ | 1215 | 4,07·10 ⁻³ | — | 1216 | 3,98·10 ⁻³ | — | 1144 | 3,98·10 ⁻³ |
| 1166 | 3,16·10 ⁻³ | 1217 | 4,16·10 ⁻³ | — | 1220 | 3,71·10 ⁻³ | — | 1145 | 4,26·10 ⁻³ |
| 1167 | 3,80·10 ⁻³ | — | — | — | 1222 | 3,98·10 ⁻³ | — | 1147 | 4,27·10 ⁻³ |
| 1169 | 3,55·10 ⁻³ | — | — | — | 1224 | 5,01·10 ⁻³ | — | 1156 | 5,25·10 ⁻³ |
| 1175 | 4,47·10 ⁻³ | — | — | — | 1226 | 5,12·10 ⁻³ | — | 1160 | 5,88·10 ⁻³ |
| 1189 | 5,13·10 ⁻³ | — | — | — | 1248 | 5,50·10 ⁻³ | — | 1165 | 6,32·10 ⁻³ |
| 1192 | 5,25·10 ⁻³ | — | — | — | 1259 | 7,25·10 ⁻³ | — | 1169 | 6,75·10 ⁻³ |

На основании полученных данных были вычислены значения энтропии и энтальпии процессов сублимации, приведенные в табл. 2.

Таблица 2

| Соединение | Сублимация | | Соединение | Сублимация | |
|------------------|---------------------------------|-----------------------------|------------------|---------------------------------|-----------------------------|
| | ΔH_{1470}^0 , ккал/моль | ΔS_{1470}^0 , э. е. | | ΔH_{1470}^0 , ккал/моль | ΔS_{1470}^0 , э. е. |
| LaF ₃ | 81,3 | 30,3 | PrF ₃ | 82,3 | 33,5 |
| CeF ₃ | 91,5 | 38,5 | NdF ₃ | 81,4 | 32,4 |

Вновь возвращаясь к эксперименту, следует отметить, что измерения давления пара фторидов проводилось одновременно двумя методами в рамках одного прибора: эффузионным методом Кнудсена — по потере веса образца в эффузионной камере и торсионным — эффекту отдачи молекулярного пучка и пропорциональному ему углу закручивания эффузионной ячейки, подвешенной на тонкой вольфрамовой нити.

Сравнивая взаимное положение и наклоны прямых на рис. 3, выражающих зависимость давления пара фторидов р. з. э. от обратной температуры, полученную торсионным методом, (*n* — число делений, на которое отклонилась ячейка) с положением и наклонами прямых, построенных по

данным метода Кнудсена, видим, что они практически одинаковы. Рассчитанные по торзионным данным из рис. 3 значения энтальпий сублимации фторидов с большой точностью совпадают с аналогичными характеристиками, рассчитанными по данным метода Кнудсена.

Это означает, что основным компонентом пара фторидов р. з. э. является какая-то одна молекулярная форма, скорее всего мономер, подобно тому, как это имеет место в случае хлоридов [6]. Однако последние, согласно данным [7], в парах частично димеризованы (степень ассоциации около 1%), что может быть справедливым и в отношении фторидов р. з. э., но экспериментально неощутимо при данной комбинации методов.

ВЫВОДЫ

Экспериментально определено давление пара трифторидов La, Ce, Pr и Nd. По экспериментальным данным рассчитаны уравнения прямых, ΔH и ΔS сублимации.

Литература

1. R. C. Vickery. Chemistry of the Lanthanons, London, 1953.
2. Г. И. Новиков, А. В. Тарасов. Эффузионно-торзионный метод определения давления и состава пара, М., 1965.
3. Ан. Н. Несмеянов. Давление пара химических элементов М., 1961.
4. D. A. Schulz, A. W. Seary. J. Phys. Chem., **67**, 403 (1963).
5. Л. В. Гурвич и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, М., 1962.
6. Г. И. Новиков. Докторская диссертация, Ленинград, ЛГУ, 1965.
7. Г. И. Новиков, Ф. Г. Гаврюченков. Изв. высш. учебн. завед. (в печати).

Поступила в редакцию
7 января 1965 г.