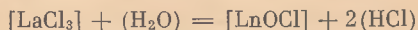


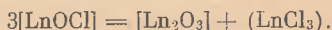
## ТЕРМОДИНАМИКА ОКСИХЛОРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИТТРИЯ

*Г. П. Дудчик, О. Г. Поляченко, Г. И. Новиков*

Для определения термодинамических характеристик оксихлоридов р.з.э. с целью количественной оценки их термической устойчивости нами проведено тензиметрическое исследование равновесия парового гидролиза хлорида La



и процесса диспропорционирования ErOCl, LuOCl и YOCl на твердый окисел и газообразный хлорид



Измеренное методом точки кипения в интервале температур до 1220°С давление диспропорционирования оксихлоридов Er, Lu и Y примерно на порядок меньше давления насыщенного пара соответствующих хлоридов при этих же температурах. Зависимость давления диспропорционирования ErOCl, LuOCl и YOCl от температуры описывается уравнениями

$$\lg P (\text{ErCl}_3) \text{ [мм рт. ст.]} = 10,610 \pm 0,020 - (16210 \pm 10) / T \text{ (1580 — 1693° K),}$$

$$\lg P (\text{LuCl}_3) \text{ [мм рт. ст.]} = 11,230 \pm 0,020 - (15870 \pm 8) / T \text{ (1496 — 1675° K),}$$

$$\lg P (\text{YCl}_3) \text{ [мм рт. ст.]} = 10,706 \pm 0,020 - (16157 \pm 10) / T \text{ (1565 — 1686° K).}$$

На основании экспериментально найденных характеристик равновесия парового гидролиза  $\text{LaCl}_3$  и процесса диспропорционирования ErOCl, LuOCl и YOCl определены значения  $\Delta H_{f, 298}^{\circ}$  ккал/моль и  $S_{298}^{\circ}$  э.е. оксихлоридов La ( $242,5 \pm 1$ ;  $17 \pm 4$ ), Er ( $233,1 \pm 1$ ;  $25 \pm 1,5$ ), Lu ( $228,4 \pm 1$ ;  $19 \pm 1,5$ ) и Y ( $233,1 \pm 1$ ;  $18 \pm 1,5$ ). Полученные значения стандартной энтальпии образования LaOCl, ErOCl, LuOCl и YOCl в совокупности с соответствующими литературными величинами для CeOCl, PrOCl, NdOCl и SmOCl позволили оценить энтальпию образования оксихлоридов тех р.з.э., для которых в настоящее время нет надежных экспериментальных данных.

Тензиметрическое исследование процесса гидролиза хлоридов Lu и Y парами воды показало, что в отличие от  $\text{LaCl}_3$  разложение гидратов  $\text{LuCl}_3$  и  $\text{YCl}_3$  происходит с выделением в газовую фазу не воды, а HCl и сопровождается образованием фаз переменного состава типа  $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , прочно удерживающих воду и полностью теряющих ее при очень высокой температуре (950—1000°С).

Термодинамические расчеты указывают на то, что оксихлориды р.з.э. и Y устойчивы в отношении диспропорционирования на твердые окисел и хлорид. Это находится в согласии с экспериментальными результатами, полученными нами при рентгенографическом исследовании термической устойчивости LaOCl, LuOCl и YOCl и показавшими, что эти соединения вплоть до 1350°С в конденсированной фазе не разлагаются. Разложение оксихлоридов р.з.э. и Y оказывается возможным при достаточно высокой температуре лишь вследствие образования газообразных продуктов (хлоридов). В этом случае устойчивость LnOCl определяется летучестью хлоридов и в ряду р.з.э. монотонно уменьшается с ростом порядкового номера лантаноида.

Белорусский технологический институт  
им. С. М. Кирова  
Минск

Поступила  
24.VI.1970

Статья полностью депонирована в ВИНТИ за № 2343—70 Деп. от 4 декабря 1970 г.

## ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ПАРООБРАЗОВАНИЯ ТРИХЛОРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, ИТТРИЯ И СКАНДИЯ

*Г. П. Дудчик, О. Г. Поляченко, Г. И. Новиков*

По экспериментальным результатам измерения общего давления насыщенного пара хлоридов р.з.э. и Y в интервале 900—1400°С и литературным данным по их димеризации в паре (Маргрейв и сотрудники, 1968 г.) определены термодинамические характеристики процессов испарения и сублимации мономерных и димерных молекул хлоридов La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu и Y. Установлено, что величина энтальпии парообразования хлоридов монотонно уменьшается с ростом порядкового номера р.з.э. При практически постоянном значении  $\Delta S^{\circ}$  испарения и суб-

Элемент	$\Delta H_{f, 298}^{\circ}$ ккал/моль			$E_{M-Cl}$ ккал	$S_{298, \text{э. е.}}^{**}$	
	MCl <sub>3</sub> (кр.)	MCl <sub>3</sub> (г)	MCl <sub>3</sub> (г)		MCl <sub>3</sub> (кр.)	MCl <sub>3</sub> (г.)
La	-255,9	-176±2,0	-403±6	122	27	81
Ce	-252,8	-174±2,0	-393±6	124	29	83
Pr	-252,1	-174±2,0	-394±6	116	29	83
Nd	-245,6	-169±2,0	-382±6	111	30	84
Sm	-244,2	-169±2,5	-375±8	101	27	82
Eu	-220,4	-145±2,5	-326±7	92	30	84
Gd	-240,1	-166±2,0	-376±6	116	32	86
Tb	-236 *	-166±2,2	-378±7	116	34	86
Dy	-233 *	-164±2,2	-370±7	107	37	87
Ho	-231 *	-163±2,0	-366±6	107	38	87
Er	-229,1	-161±2,0	-358±6	110	37	86
Tu	-226 *	-159±2,5	-351±7	102	36	84
Yb	-215 *	-148±2,5	-327±8	91	30	78
Lu	-221 *	-154±2,5	-356±7	114	34	83
Y	-232,7	-159±2,0	-356±6	116	27	80
Sc	-221,0	-154±2,5	-356±4	111	22	78

\* Оценка приближенная. \*\* Погрешность приводимых величин  $S_{298}^{\circ}$  составляет: для газообразных хлоридов ± 2 э. е., для кристаллических хлоридов ± 3-4 э. е.

лимации это приводит к одновременному возрастанию летучести хлоридов в ряду р.з.э. при переходе от La к Lu. Исходя из предположения о монотонном характере изменения величины  $\Delta H$  парообразования по всему ряду р.з.э., оценены давление насыщенного пара и характеристики процессов испарения и сублимации хлоридов Sm, Eu и Yb.

Полученные нами данные по сублимации хлоридов р.з.э., Y, а также Sc позволили определить некоторые характеристики этих газообразных соединений, представленные в таблице. Используемые при расчетах значения  $\Delta H_{f, 298}^{\circ}$  кристаллических хлоридов р.з.э., кроме Eu и Yb, взяты из работ Спеддинга с сотрудниками и Монтегомери или получены линейной интерполяцией и экстраполяцией их экспериментальных данных. Для  $\Delta H_{f, 298}^{\circ}$  (EuCl<sub>3</sub>) использовалась величина, рассчитанная нами по экспериментальным данным Стабблфилд (1965), величина  $\Delta H_{f, 298}^{\circ}$  (YbCl<sub>3</sub>) оценена в соответствии с теми закономерностями, которым подчиняется изменение энтальпии образования из простых тел окислов и хлоридов в ряду р.з.э. (Гшнейднер, 1969). Значения энтропии кристаллических хлоридов р.з.э., Y и Sc получены из экспериментальных данных по сублимации с использованием рассчитанных сравнительным методом значений  $S_{298}^{\circ}$  газообразных хлоридов.

Средняя энергия связи в газообразных молекулах MCl<sub>3</sub> растет при переходе от Sc к Y и La. В ряду р.з.э. периодическое изменение величины  $E_{M-Cl}$  коррелирует с периодическим характером изменения энергии промотирования 4f-электрона на 5d-подуровень в атомах лантаноидов.

Белорусский технологический институт  
им. С. М. Кирова  
Минск

Поступила  
24.VI.1970

Статья полностью депонирована в ВИНТИ за № 2373-70 Деп. от 11 декабря 1970 г.

УДК 541.135.2+621.359.7

## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КОЛОНОК КАРБОКСИЛЬНЫХ ФОРМ АНИОНИТА АВ-17

Н. И. Исаев, В. В. Котлов

Изучалась электропроводность колонок анионита АВ-17, находящегося в равновесии с растворами натриевых солей муравьиной, уксусной, пропионовой, масляной, каприновой, бензойной, щавелевой и лимонной кислот в интервале концентраций  $10^{-4}$  —  $10^0$  г. экв/л, а также определялись эквивалентные электропроводности колонок.

Удельные электропроводности колонок уменьшаются с увеличением разбавления равновесного раствора и при одной и той же концентрации равновесного раствора с больше для ионов, имеющих меньшие размеры. Аналитически эта зависимость в пределах  $c = 10^{-3}$  —  $10^0$  г. экв/л для анионов низших жирных кислот выражается