

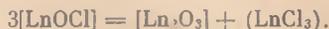
## ТЕРМОДИНАМИКА ОКСИХЛОРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИТТРИЯ

*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  $\text{ErOCl}$ ,  $\text{LuOCl}$  и  $\text{YOCl}$  на твердый окисел и газообразный хлорид



Измеренное методом точки кипения в интервале температур до  $1220^\circ\text{C}$  давление диспропорционирования оксихлоридов Er, Lu и Y примерно на порядок меньше давления насыщенного пара соответствующих хлоридов при этих же температурах. Зависимость давления диспропорционирования  $\text{ErOCl}$ ,  $\text{LuOCl}$  и  $\text{YOCl}$  от температуры описывается уравнениями

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

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

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

На основании экспериментально найденных характеристик равновесия парового гидролиза  $\text{LaCl}_3$  и процесса диспропорционирования  $\text{ErOCl}$ ,  $\text{LuOCl}$  и  $\text{YOCl}$  определены значения  $\Delta H^\circ_{f, 298}$  ккал/моль и  $S^\circ_{298}$  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  $\text{LaOCl}$ ,  $\text{ErOCl}$ ,  $\text{LuOCl}$  и  $\text{YOCl}$  в совокупности с соответствующими литературными величинами для  $\text{CeOCl}$ ,  $\text{PrOCl}$ ,  $\text{NdOCl}$  и  $\text{SmOCl}$  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 парамп 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 ( $950\text{—}1000^\circ\text{C}$ ).

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  $\text{LaOCl}$ ,  $\text{LuOCl}$  и  $\text{YOCl}$  и показавшими, что эти соединения вплоть до  $1350^\circ\text{C}$  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  $\text{LnOCl}$  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.

УДК 536.7:546.65'131

## 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  $900\text{—}1400^\circ\text{C}$  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, Tu, 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 субли-