

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ ОКСИХЛОРИДОВ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
Ш-Б ПОДГРУППЫ

Ю.Б.Патрикеев, Г.И.Новиков, В.В.Бадовский

Государственный научно-исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности (Москва)

Белорусский технологический институт им.С.М.Кирова (Минск)

Эффузионным методом Кнудсена измерено давление пара над оксихлоридами скандия, иттрия, лантана, неодима, гадолиния, диспрозия, эрбия, туллия и литеция. Работа проводилась на установке с непрерывным взвешиванием исследуемого образца, помещенного в титановую эффузионную ячейку. Давление пара измеряли в интервале $1 \cdot 10^{-1}$ - $1 \cdot 10^{-3}$ мм.рт.ст. и $820-1410^\circ\text{C}$.

Исследуемые оксихлориды синтезировались спеканием эквимольярных смесей соответствующего окисла сорта "00" и безводного хлорида /1,2/. Полученные оксихлориды идентифицировались по результатам рентгенофазового анализа.

По известным данным масс-спектрометрического исследования состава пара над некоторыми оксигалогенидами /3-5/ и по результатам проведенного нами рентгенофазового анализа продуктов диссоциации оксихлоридов сделан вывод, что их диссоциация в условиях эксперимента проходит по реакции.



По зависимости $\lg P = f(\frac{1}{T})$, полученной для каждого оксихлорида в интервале $140-150^\circ$, рассчитаны термодинамические характеристики (ΔH_p° и ΔS_p°) процесса (I). При переходе к стандартным значениям энтальпии и энтропии реакции (I) принята для всех оксихлоридов величина $\Delta C_p(I) = -8 \text{ кал/моль.гр}$, рассчитанная для оксихлорида лантана с использованием известного /6/ значения ΔC_p реакции парового гидролиза хлорида лантана.

Показано, что исследованные оксихлориды характеризуются высокой термической прочностью: при средней температуре измерения давление диссоциации оксихлорида на 3-4 порядка ниже давления насыщенного пара соответствующего хлорида. С увеличением летучести хлоридов по ряду $\text{La}-\text{Sc}$ и в семействе лантаноидов снижается термическая прочность соответствующих оксихлоридов по реакции (I).

Зависимость $H_{298(I)}^{\circ} = f(N_{эл})$ по группе Sc-La имеет монотонный характер. В семействе лантаноидов наблюдается отклонение от монотонной зависимости для элементов между La-Bd и Bd-Lu, связанное, по-видимому, с особенностями заполнения электронами внутренней 4-f оболочки элементов.

В табл. I представлены рассчитанные по экспериментальным данным стандартные энтальпии образования исследованных оксихлоридов и их диссоциации по реакции (I). Полученные значения ΔH_{298}° оксихлоридов находятся в хорошем соответствии с известными характеристиками оксихлоридов РЗЭ цериевой группы /6-9/

Таблица I
Стандартные термодинамические характеристики некоторых оксихлоридов ШБ подгруппы.

Элемент :	$3[MeOCl] - [Me_2O_3] + (MeCl_3)$:[MeOCl]
:	ΔH_{298}°	ΔS_{298}°	ΔH_{298}°
:	ккал/моль	э.е.	ккал/моль
Sc	86,0	62,7	228,8
Y	102,0	60,9	238,8
La	129,7	63,8	244,8
Nd	118,2	60,7	239,6
Bd	116,3	63,1	236,7
Dy	104,2	59,7	238,0
Er	100,2	65	238,2
Tu	100,2	59,0	236,8
Lu	106,3	60,0	236,4

Литература: 1. Дудчик Г.П., Автореферат канд. диссертации, Минск 1970. 2. Фам Игок Тьен, И.С. Морозов, Ж.Н.Х., 14, 8, 2246 (1969). 3. Смагина Е.И., Куцев В.С., Ж. физ. химии, 45, 1, 46 (1971). 4. Смагина Е.И., Куцев В.С., Ж. физ. химии, 45, 1, 48 (1971). 5. Work D.S. Zick H.A. J. Phys. Chem. 44, 16, 3130 (1970). 6. Koch C.W. Brodie A. Cunningham B.B. J. Am. Chem. Soc. 74, 9, 2349 (1952). 7. Koch C.W. Cunningham B.B. J. Am. Chem. Soc. 76, 1471 (1954). 8. Баев А.К., Новиков Г.И., Ж.Н.Х., 10, 11, 2457 (1965). 9. Глюбин В.П., Добротин Р.Б., № 2726-71 Деп. ВИНТИ.