

А.Махмадмуродов, Г.П. Дудчик, О.Г. Поляченко
ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА БРОМИДОВ ИТТРИЯ
И ГОЛЬМИЯ

Известные в литературе немногочисленные данные по летучести бромидов редкоземельных элементов (р.з.э.) относятся в основном к бромидам элементов цериевой подгруппы (La , Ce , Pr , Nd) и получены эффузионным методом в области низких давлений [1,2]. Результаты, приводимые в работе [1], следует считать ориентировочными из-за большой погрешности в определении температуры ($\pm 25^{\circ}C$) и низкого качества исходных бромидов. Более высокотемпературные измерения давления пара проведены методом "колокола" для одного бромида — $GdBr_3$ [3].

Нами было измерено давление насыщенного пара над расплавленными бромидами иттрия и гольмия методом точки кипения [4] в интервале температур $920-1177^{\circ}C$. Точность изме-

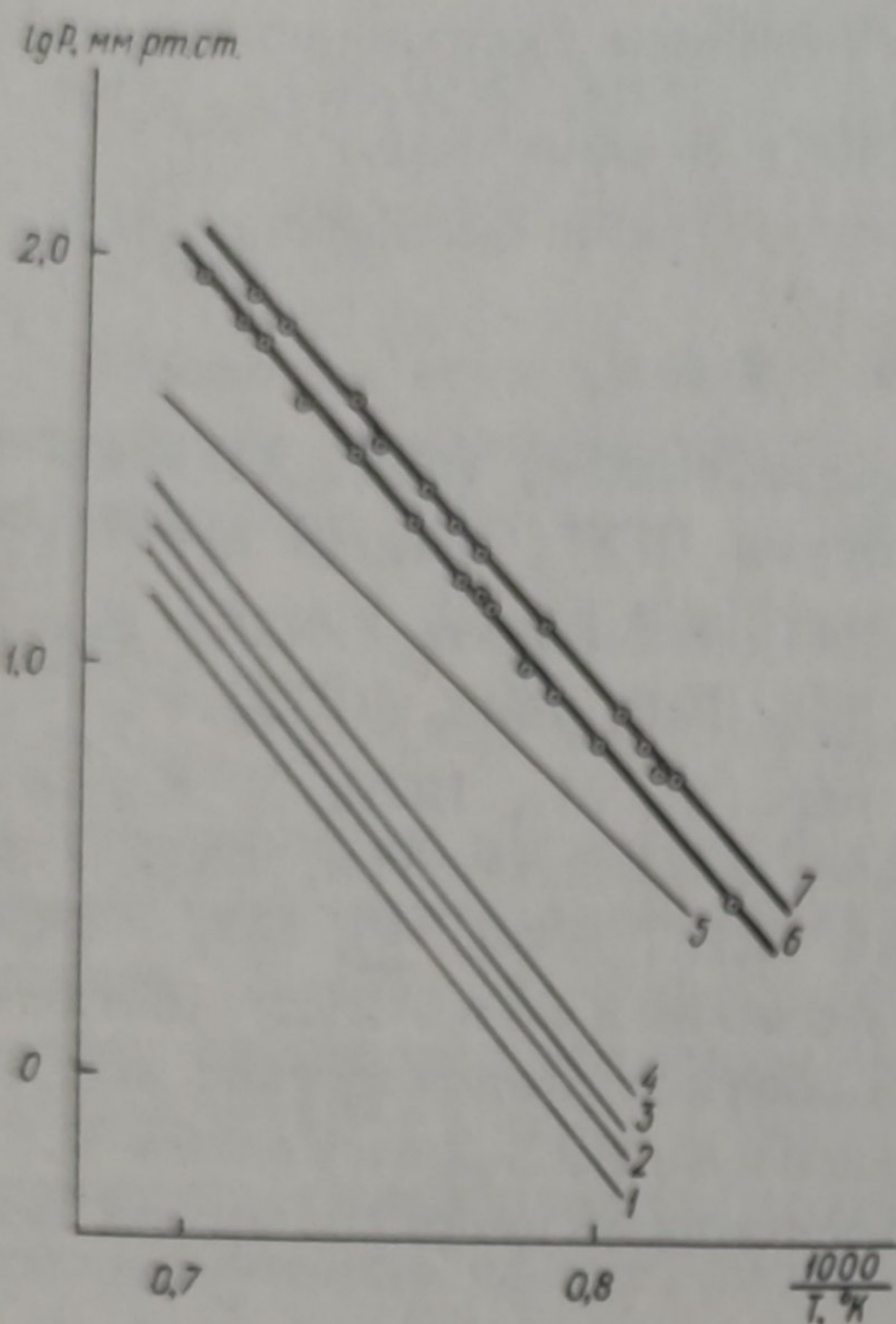


Рис. 1. Зависимость давления насыщенного пара бромидов р.з.э. от температуры:
 1--5 (La, Ce, Pr, Nd, Gd) -- результаты, полученные другими авторами [2,3];
 6--7 (Ho, Y) -- результаты, полученные нами.

рения температуры платина-платинородиевой термопарой составляла $\pm 1^\circ\text{C}$, давления $\pm 0,2--0,5$ мм рт. ст.

Безводные бромиды получались нагреванием окислов с избытком NH_4Br с последующей перегонкой в вакууме [5]. Опыт работы с хлоридами р.з.э. [6,7] и нелетучесть оксидов хлоридов [7--10] позволяет сделать предположение о том, что вакуумная перегонка бромидов так же, как и хлоридов, обеспечивает практически полную их очистку от кислородсодержащих примесей. Полученные вещества размельчались в сухом ящике и с помощью специального приспособления, исключаящего контакт вещества с воздухом [6], рассыпались в рабочие ампулы. В дальнейшем все операции с бромидами проводились в атмосфере аргона.

Экспериментальные результаты измерения давления насыщенного пара бромидов иттрия и гольмия представлены на рис. 1. Здесь же приведены литературные данные [2,3], экстраполированные в область высоких температур с учетом теплот плавления [5] и ΔS_p процесса испарения [7]. Видно, что все эти данные выражают закономерный ход летучести по ряду бромидов р.з.э., аналогичный тому, который известен для хлоридов р.з.э. и иттрия [7]. Что касается GdBr_3 , то температурная зависимость давления его насыщенного пара, по-видимому, требует уточнения.

Сопоставление данных рис. 1 с результатами для хлоридов р.з.э. [7] свидетельствует о том, что при температуре, близкой к 1250 °С, давление насыщенного пара бромидов примерно в четыре раза превышает величину давления для соответствующих хлоридов, что может быть использовано для ориентировочной оценки летучести неизученных бромидов этих элементов.

Экспериментальные данные по давлению насыщенного пара бромидов Ho и Y были обработаны методом наименьших квадратов с использованием уравнения [7]:

$$\lg P_{\text{мм рт.ст.}} = A - \frac{B}{T} - 5 \lg T \quad (1)$$

Величины коэффициентов этого уравнения, их погрешности (0,95) и термодинамические характеристики процесса испарения представлены в табл. 1 и 2. При расчетах предполагалось, что пар, как и в случае хлоридов Y и Ho [6], состоит преимущественно из мономерных молекул.

Как следует из табл. 2, полученные экспериментальные характеристики испарения HoBr₃ и YBr₃ значительно отличаются от имеющихся в литературе оценок [11,12].

Таблица 1. Экспериментальные результаты исследования испарения бромидов иттрия и гольмия

Бромид	Коэффициенты уравнения (1)		ΔH_{1310}° ккал/моль	ΔS_{1310}° э.е.
	A	B		
YBr ₃	27,83 ± 0,15	14260 ± 200	52,2 ± 0,9	39,8 ± 0,7
HoBr ₃	28,00 ± 0,29	14620 ± 380	53,8 ± 1,7	40,9 ± 1,3

Таблица 2. Термодинамические характеристики испарения бромидов иттрия и гольмия в нормальной точке кипения

Бромид	T _{кип} , °K	ΔH_T° , ккал/моль	ΔS_T° , э.е.	Литература [11,12]	
				T _{кип} , °K	ΔH_T° , ккал/моль
YBr ₃	1597	49,3 ± 1,4	30,9 ± 1,1	1743	44
HoBr ₃	1609	50,8 ± 2,3	31,6 ± 1,7	1743	43

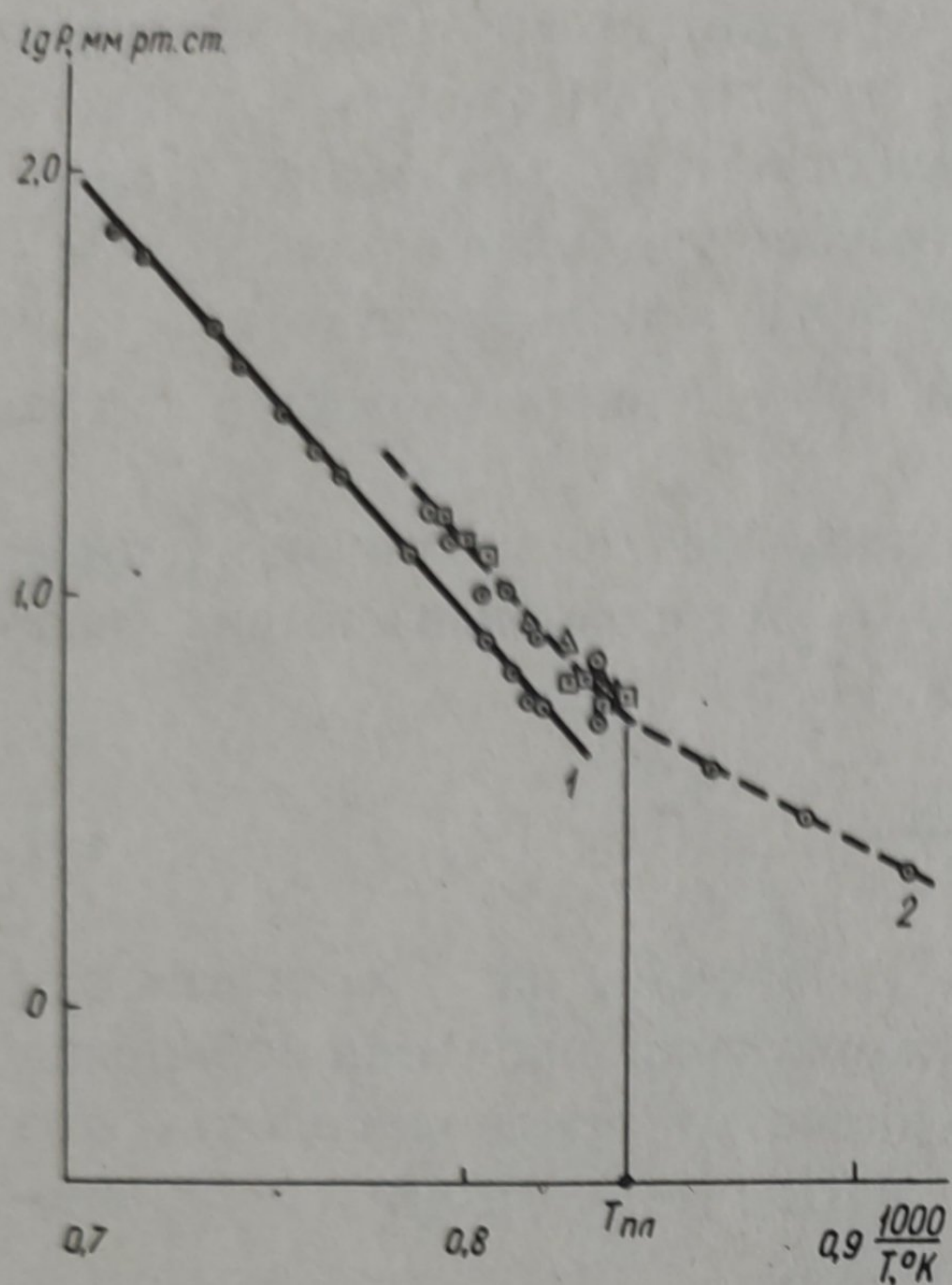


Рис. 2. Зависимость давления насыщенного пара бромида иттрия от температуры:
1—метод точки кипения;
2—статический метод.

Как видно из рис. 1, давление насыщенного пара бромидов Y и Ho достигает при $1000^{\circ}C$ примерно 20 мм рт.ст. Поэтому в отличие от хлоридов появляется возможность измерения давления пара этих соединений статическим методом с кварцевым мембранным нуль-манометром [6,13].

Измерения давления пара YBr_3 проводились в интервале температур $850--990^{\circ}C$. В некоторых опытах в мембранную камеру дополнительно вводился $SiBr_4$ для подавления возможного взаимодействия бромида иттрия с кварцем.

Опыты показали, что при нагревании до температуры выше $920^{\circ}C$ происходит незначительное (до 4--5 мм рт.ст. при $990^{\circ}C$) необратимое выделение каких-то газообразных продуктов, после чего точки на нагревании и охлаждении воспроизводятся. Было установлено, что это остаточное давление соответствует в основном выделению HBr . Давление насыщенного пара YBr_3 определялось по разности измеренного общего давления и давления газового расширения $SiBr_4$ и HBr . Данные различных опытов, проведенных в присутствии $SiBr_4$ и без него, практически совпадают между собой (рис. 2), что свидетельствует об отсутствии заметного взаимодействия бромида иттрия с кварцем. Таким образом, это взаимодействие не могло исказить результатов измерений давления насыщенного пара методом точки кипения. Вместе с тем результаты измерений в ста-

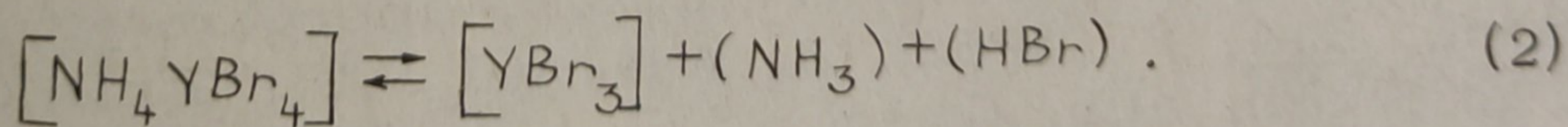
тических условиях превышают результаты, полученные методом точки кипения.

Одной из возможных причин такого расхождения могло бы быть присутствие некоторого количества кислородсодержащих примесей в веществе, использованном для измерения давления методом точки кипения ("сухой ящик"), в то время как при статических измерениях контакт вещества с воздухом полностью исключен. Однако содержание этих примесей не может быть значительным, что подтверждается также совпадением температуры плавления YBr_3 ($915^\circ C$), полученной в нашем опыте, с этой же характеристикой в литературе ($913^\circ C$) [14].

Более вероятной причиной расхождения представляется образование в процессе синтеза бромида комплексного соединения типа $NH_4 YBr_4$. О возможности существования такого соединения может свидетельствовать тот факт, что при нагревании Y_2O_3 (или Ho_2O_3) с избытком NH_4Br в области температур $600-700^\circ C$ наблюдается плавление смеси. При дальнейшем повышении температуры происходит бурное выделение значительного количества газа; вещество снова затвердевает и плавится уже вблизи температуры плавления чистого бромида.

При вакуумной перегонке этих бромидов (температура $950-1000^\circ C$, непрерывная откачка) наблюдалось появление на стенках ампулы черного налета, что может быть связано с аммонолизом бромидов и образованием соединений типа нитридов. Вакуумная перегонка в запаянной ампуле не давала подобного эффекта, однако не исключено, что некоторое количество бромида аммония переходило в возогнанный продукт.

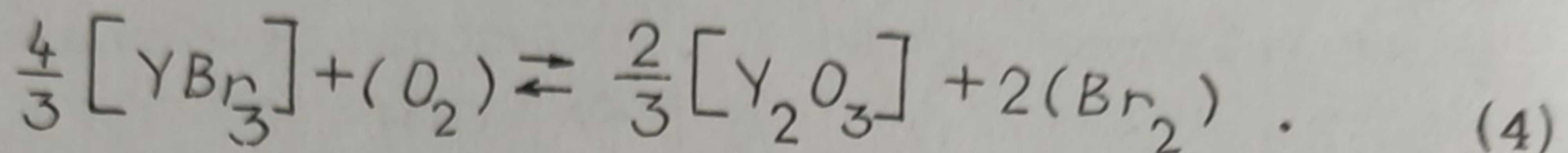
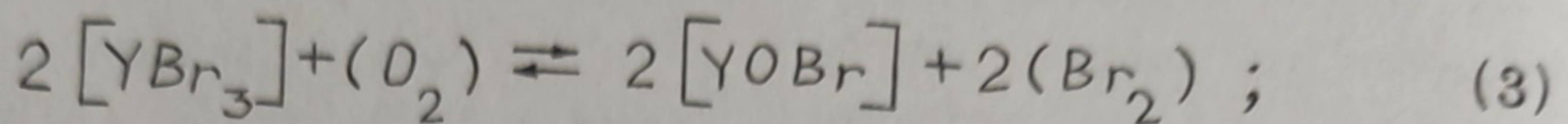
При измерениях методом точки кипения эта небольшая примесь, по-видимому, не оказывала влияния на результаты измерений за счет ее быстрого испарения в холодную часть прибора, например, по реакции



При измерениях статическим методом вещество находится в замкнутом объеме, и даже небольшое количество комплекса может существенно исказить результаты измерений. Наблюдающийся на рис. 2 изгиб линии 2 как раз свидетельствует о наличии какого-то другого процесса на процесс испарения бромида иттрия.

Окончательное выяснение этого вопроса требует дальнейших исследований. Необходима разработка новых методов синтеза бромидов р.з.э., поскольку широко распространенный метод с использованием NH_4Br , по-видимому, приводит к получению продукта, загрязненного азотсодержащими соединениями.

Статический метод с кварцевым мембранным нуль-манометром был нами использован для изучения устойчивости бромида иттрия по отношению к кислороду



Термодинамический расчет с использованием оценочных данных по энтальпии образования YBr_3 и YOBBr показывает, что реакции (3) и (4) экзотермические (40 и 22 ккал). С учетом положительного изменения энтропии это соответствует необратимому окислению бромида иттрия при самых низких температурах.

Измерения давления в системе $\text{YBr}_3 - \text{O}_2$ показали, что взаимодействие бромида иттрия с кислородом при давлении O_2 приблизительно 200 мм рт.ст. становится заметным лишь около $300-400^\circ\text{C}$. Для навески бромида 10--20 мг процесс окисления заканчивается за 2--3 сут. При дальнейшем нагревании до 700°C в системе $(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{YOBBr} - \text{Br}_2$ не наблюдается каких-либо других процессов, идущих с изменением числа газовых молей.

Л и т е р а т у р а

1. Harrison E.R. J. Appl. Chem., 2, 601 (1952).
2. Shimagaki V.E., Niva K.Z. anorgan. allg. Chem., 314, 21 (1962).
3. Weigel V.F., Trinkl G. Z. anorgan. allg. Chem., 327, 228 (1970).
4. Новиков Г.И., Поляченко О.Г., ЖНХ, 6, 1951 (1961).
5. Dworkin A.S., Bronstein H.K., Bredig M.A. J. Phys. Chem., 67, 2715 (1963).
6. Поляченко О.Г. Докт. дис. Л., 1972.
7. Дудчик Г.П. Канд. дис. Минск, 1970.
8. Патрикеев Ю.Б., Новиков Г.И., Бадовский В.В. ЖФХ, 47, 494 (1973).
9. Бадовский В.В., Новиков Г.И., Патрикеев

Ю.Б. ЖФХ, 47, 2150 (1973). 10. Смагина Е.И., Ожегов П.И., Михайлова Н.П. ЖФХ, 47, 1062 (1973). 11. Vickery R.C. Chemistry of the Lanthanons. London, 1953. 12. Серебренников В.В. Химия редкоземельных элементов, т. 1. Томск, 1959. 13. Новиков Г.И., Суворов А.В. Зав. лаб. 25, 750 (1959). 14. Spedding F.H., Daane A.H. Metallurgical Rev., 5, 297 (1960).