

546
M36

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ БССР
БЕЛОРУССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ С.М. КИРОВА

На правах рукописи

Махмадмуродов Абдусалим

4279ap

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ТРИБРОМИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Специальность 02.00.01 - неорганическая химия

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Минск - 1976

СПЕЦИАЛЬНАЯ БИБЛИОТЕКА
ИМЕНИ С. М. КИРОВА

Работа выполнена на кафедрах общей и неорганической химии и физической и коллоидной химии Белорусского технологического института имени С.М.Кирова.

Научные руководители: профессор, доктор химических наук
ПОЛЯЧЕНОК О.Г.
кандидат химических наук
ДУДЧИК Г.П.

Официальные оппоненты: доктор химических наук
СИДОРОВ Л.Н.
кандидат химических наук
ГАЛИЦКИЙ Н.В.

Ведущая организация: Ленинградский ордена Ленина и ордена
Трудового Красного Знамени государственный университет им.А.А.Жданова

Защита состоится "6" октября 1976 г. в 10 час.
на заседании специализированного совета К-497/8 по присуждению
ученой степени кандидата наук в Белорусском технологическом ин-
ституте им.С.М.Кирова.

Адрес: 220690, г.Минск-50, ул.Свердлова 13^а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского
технологического института им.С.М.Кирова.

Автореферат разослан "1" сентября 1976 г.

Ученый секретарь специализированного совета к.х.н.Дзюба Е.Д.

СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Редкоземельные элементы (р.з.э.) образуют ряд из 15 элементов, в пределах которого происходит постепенное заполнение более глубокого $4f(5d)$ -подуровня, а строение внешней электронной оболочки остается практически неизменным. В настоящее время появляется все больше экспериментальных фактов, свидетельствующих о том, что вытекающая отсюда и широко известная близость свойств р.з.э. характерна лишь для процессов, существенно не затрагивающих $4f(5d)$ -электроны, в частности, практически для всех процессов в растворах. В тех случаях, когда степень участия этих электронов достаточно велика (сублимация металлов, разрыв связей в молекулах, другие процессы с изменением валентности р.з.э.), наблюдаются значительные различия в химическом поведении и в энергетических характеристиках даже для соседних элементов. Таким образом, изменение этих свойств по ряду $La-Lu$ может быть отчетливо связано с особенностями электронного строения атомов р.з.э., что представляет широкие возможности для оценки свойств еще не изученных соединений.

С этой точки зрения особый интерес представляют соединения трехвалентных р.з.э., поскольку при их образовании в химическую связь обязательно вовлекаются $4f(5d)$ -электроны. Однако в настоящее время более или менее полные данные получены лишь для газообразных трихлоридов, для других галогенидов они либо отсутствуют, либо противоречивы и часто не подтверждают тех закономерностей, которые наблюдаются в случае трихлоридов р.з.э. Поэтому большой интерес представляет изучение ближайших по химическим свойствам соседей трихлоридов - трибромидов р.з.э. Трудности получе-

ния безводных трибромидов, их чувствительность к влаге и кислороду воздуха, сравнительно низкая летучесть, агрессивность при повышенных температурах по отношению к материалу измерительной аппаратуры - вот основные причины, вследствие которых в литературе до недавнего времени отсутствовали важнейшие термодинамические характеристики этих соединений.

Исследование трибромидов р.з.э. представляется актуальным с практической точки зрения, поскольку в последнее время эти соединения начинают находить широкое применение, в частности, для выращивания монокристаллов методом химического транспорта. При этом для расчета равновесия происходящих процессов и уверенного выбора условий эксперимента важное значение имеют непосредственные экспериментальные данные по давлению насыщенного пара трибромидов р.з.э. Летучесть трибромидов и ее изменение в ряду р.з.э. представляют большой интерес и с точки зрения возможности разработки методов их вакуумной дистилляции с целью разделения р.з.э.

На основании изложенного в данной работе были поставлены следующие основные задачи.

1. Разработать надежный экспериментальный метод измерения давления насыщенного пара трибромидов р.з.э.
2. Исследовать летучесть всех термически устойчивых трибромидов р.з.э., определить термодинамические характеристики процессов их парообразования и сопоставить характер их изменения по ряду р.з.э. с данными для других галогенидов.
3. Определить стандартные термодинамические характеристики парообразных трибромидов р.з.э., рассчитать средние энергии химических связей в молекулах этих соединений и сопоставить характер их изменения в ряду р.з.э. с наблюдающимся для трихлоридов.

4. Использовать полученные экспериментальные термодинамические данные для решения некоторых прикладных задач - рассмотрения химического поведения и устойчивости газообразных бромидов в условиях различных реакций, температур и давлений; рассмотрения возможности их использования для разделения р.з.э. методом вакуумной дистилляции.

Проведенные исследования позволили сформулировать основные положения, которые выносятся на защиту:

1. Полученные в работе данные по давлению насыщенного пара двенадцати трибромидов р.з.э. позволяют надежно определить энтальпию и энтропию парообразования этих соединений.
 2. Для исследованных элементов наблюдается монотонное возрастание летучести трибромидов при переходе от лантана к литецию. Аналогичную зависимость можно ожидать в случае менее изученных трифторидов и триидидов р.з.э.
 3. Трибромиды обладают определенными преимуществами по сравнению с трихлоридами для использования их в процессах разделения р.з.э. методом вакуумной дистилляции.
 4. Средняя энергия химических связей в молекулах трибромидов изменяется по ряду р.з.э. периодически в соответствии со значительными различиями в энергии связи третьего валентного электрона у этих элементов.
 5. Полученные термодинамические данные в сочетании с литературными позволяют количественно охарактеризовать поведение бромидов р.з.э. в условиях различных химических реакций, температур и давлений.
- Основное содержание диссертации доложено на межвузовской научно-технической конференции "Новые исследования в области химии

редкоземельных элементов" (г. Саратов, 1975 г.), на 39-41^{ой} научно-технических конференциях БТИ им.С.М.Кирова в 1974-1976 г.г.

Основные результаты работы изложены в шести опубликованных работах.

Диссертация состоит из введения, 4-х глав, краткого содержания и выводов. Она содержит 118 страниц основного текста, 53 таблицы и 40 рисунков. В списке использованной литературы - 171 наименование.

В диссертации дан обзор литературы, в котором рассмотрены способы получения безводных трибромидов р.э.э. и их физико-химические свойства в конденсированном и газообразном состоянии, а также кратко рассмотрены свойства оксидбромидов р.э.э.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Безводные трибромиды р.э.э. синтезировались нагреванием оксидов р.э.э. с избытком бромид аммония с последующей вакуумной дистилляцией полученных образцов. Ввиду большой гигроскопичности трибромидов все операции с ними проводились в вакууме или в атмосфере тщательно осушенного воздуха. Оксидбромиды гольмия и иттрия получались путем длительного нагревания эквимольных смесей оксида и бромида в запаянных кварцевых ампулах при температуре 800-900^оС.

Безводные трихлориды тулия, лантана и иттрия, на примере которых проверялось влияние материала аппаратуры на результаты определения давления насыщенного пара, получались хлорированием оксидов или оксалатов хлором, насыщенным парами четыреххлористого углерода.

На основании ряда явлений, наблюдаемых при синтезе и при тензиметрическом исследовании трибромидов иттриевой подгруппы р.э.э., было сделано предположение об образовании в процессе бромирования каких-то весьма устойчивых и летучих азотсодержащих производных, пол-

ностью не разлагающихся даже при температуре вакуумной дистилляции $LiVz_3$. ИК-спектроскопическое исследование трибромида иттрия показало, что эта примесь не является бромистым аммонием или комплексным соединением на его основе. Учитывая, что при получении амиакаатов YVz_3 нами наблюдался интенсивный процесс аммонолиза уже при комнатной температуре, можно считать вероятным, что эта сравнительно легколетучая примесь соответствует образованию amino- или иминопроизводных бромидов р.э.э. Однако, ввиду очень высокой гигроскопичности трибромидов ожидаемые полосы поглощения этих соединений в ИК спектре маскируются полосами, соответствующими гидратной воде.

Для возможно более полной очистки трибромидов от этой примеси использовалась многократная вакуумная перегонка в специальной печи с контролируемым градиентом температуры. Тем не менее, при исследовании испарения трибромида иттрия в статических условиях наблюдалось незначительное выделение NVz_2 за счет дальнейшего аммонолиза, что делает статический метод с мембранным нуль-манометром мало пригодным для изучения летучести трибромидов р.э.э. Опыты показали, что при измерениях методом точки кипения небольшая примесь азотсодержащих соединений не влияет на результаты измерений, поскольку этот метод мало чувствителен к медленно протекающим побочным процессам.

Чистота синтезированных безводных трибромидов контролировалась путем химического анализа на содержание металла и брома. Р.э.э. определялись тригонометрически, бром - весовым методом, осаждением в виде $AgVz_2$. Ошибка определения р.э.э. и брома в исследуемых веществах составляла около 0,1%. Кроме того, проводился качественный анализ трибромидов на присутствие кислородсодержащих примесей. Результаты анализа свидетельствуют о том, что состав синтезированных

ных трибромидов в пределах точности определения соответствовал теоретическому ($LnBr_3 \pm 0,006$).

Для измерения давления насыщенного пара бромидов иттрия в статических условиях и изучения его взаимодействия с кислородом использовался статический метод с кварцевым мембранным нуль-манометром. Предварительные опыты показали, что вследствие агрессивности трибромидов р.э.э. по отношению к материалу аппаратуры (SiO_2), существующие тензиметрические методы в их обычных вариантах непригодны для измерения давления насыщенного пара этих соединений. Поэтому в качестве основного метода исследования процессов парообразования бромидов р.э.э. использовался видоизмененный вариант метода точки кипения, в котором измерительная ячейка изготавливалась из платины. Термодинамические расчеты и опыты показали, что при высоких температурах (вплоть до $1400^\circ C$) трибромиды р.э.э. с платиной не взаимодействуют.

Отработку методики измерения проводили на хлориде калия. Результаты измерений полностью совпали с табличными данными. Точность определения температуры платина-платинородиевой термпарой составляла $\pm 1^\circ$, давление измерялось ртутным чашечным манометром с точностью $\pm 0,5$ мм рт.ст.

Термографический метод использовался для определения температуры плавления трибромидов р.э.э. и для исследования системы $NbBr_3 - Nb_2O_5$. Для изучения системы $LnBr_3 - Ln_2O_3$ ($Ln - Nd, Y$) применялся рентгенофазовый анализ.

Полученные тензиметрические результаты обрабатывались методом наименьших квадратов, определялся коридор ошибок и случайные погрешности термодинамических характеристик для достоверной вероятности 0,95 (табл. I и 2).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Статическим методом с кварцевым мембранным нуль-манометром изучено взаимодействие трибромида иттрия с кислородом и показано, что эта необратимая реакция идет с заметной скоростью лишь при температуре выше 300°C . При комнатной температуре окисление трибромидов в отсутствие следов влаги не происходит.

Давление насыщенного пара над твердым и жидким трибромидом иттрия измерялось этим же методом в интервале температур $850-990^{\circ}\text{C}$. Экспериментальные результаты показали, что уже при $900-1000^{\circ}\text{C}$ паробразование бромидов иттрия сопровождается взаимодействием с кварцем с образованием газообразного четырехбромистого кремния.

Для установления природы конденсированных продуктов этого взаимодействия проведено рентгенофазовое и термографическое изучение системы бромид-окисел (MO_2). Соотношение компонентов в изученных системах изменялось в широкой области составов - от 0 до 100 мол. % Ln_2O_3 . Результаты опытов показали, что в условиях нашего эксперимента в присутствии трибромида р.э. и кварца третьей устойчивой конденсированной фазой является оксидобромид LnOBr_2 . Никаких других соединений, в частности, подобных известным в литературе оксидобромидам $\text{Ln}_2\text{O}_4\text{Br}_2$ ($\text{Ln} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tu}$ и Yb), при этом не обнаружено.

Методом точки кипения измерено давление насыщенного пара над расплавами двенадцати трибромидов р.э.э. - La , Ce , Pr , Nd , Gd , Tb , Dy , Ho , Er , Tm , Lu и Y в интервале температур $936-1290^{\circ}\text{C}$. На основании полученных экспериментальных результатов рассчитаны уравнения температурной зависимости давления насыщенного пара над расплавами этих соединений (табл. I).

Термодинамическая обработка экспериментальных результатов производилась в предположении присутствия в паре лишь мономерных молекул и потребовала привлечения данных по теплоемкости газообразных и конденсированных трибромидов р.з.э. и по энтальпии их плавления. В связи с недостатком экспериментальных исследований термодинамических свойств трибромидов р.з.э. многие из этих данных пришлось оценивать на основании рассмотрения закономерностей изменения тех или иных характеристик в ряду трибромидов и других тригалогенидов р.з.э.

Термодинамические характеристики процессов испарения и сублимации трибромидов р.з.э. приведены в табл. I и 2. Экспериментальные погрешности определения энтальпии и энтропии испарения при средней температуре измерений сравнительно невелики (табл. I), основная часть приводимых погрешностей в ΔH_T^0 и ΔS_T^0 процесса сублимации в точке плавления и при 298 К соответствует предельным ошибкам ΔC_p парообразования (± 2 кал/моль.град) и ΔH_T^0 плавления (± 1 ккал/моль). Следует иметь в виду, что эта часть погрешностей для всех изученных трибромидов носит систематический характер, т.е. ход термодинамических характеристик парообразования $L_{\text{вз}}$ по ряду р.з.э. определяется преимущественно небольшими ошибками измерений, составляющими, в случае энтальпии, менее 1 ккал/моль.

При рассмотрении изменения летучести и термодинамических характеристик парообразования в ряду изученных трибромидов р.з.э. выявляются следующие основные закономерности.

1. Величина давления насыщенного пара трибромидов монотонно возрастает при переходе от лантана к лютецию, причем, в иттриевой подгруппе темп этого роста значительно увеличивается. Трибромид иттрия, как и в ряду трихлоридов, близок по летучести к соответствующим соединениям гольмия и эрбия.

Таблица I

Термодинамические характеристики процесса испарения трибромидов р.з.э.

| Бромид | $\lg P_{\text{мм рт.ст.}} = A - \frac{B}{T} - 5 \lg T$ | | Температурный интервал измерений, К | При средней температуре измерений | | Температура кипения (+10 К) |
|-----------------|--------------------------------------------------------|-------------|-------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------|-----------------------------|
| | A | B | | ΔH_T^0 , ккал/моль | ΔS_T^0 , э.е. | |
| LaBr_3 | 27,079 ± 0,286 | 14880 ± 150 | 1806 - 1526 | 58,82 ± 0,69 | 28,66 ± 1,08 | 1900 |
| CeBr_3 | 26,876 ± 0,180 | 14299 ± 87 | 1806 - 1586 | 51,31 ± 0,40 | 27,76 ± 0,59 | 1870 |
| PrBr_3 | 26,812 ± 0,127 | 14079 ± 84 | 1280 - 1560 | 50,62 ± 0,38 | 27,60 ± 0,58 | 1860 |
| NdBr_3 | 26,925 ± 0,087 | 14074 ± 57 | 1258 - 1559 | 50,79 ± 0,26 | 28,36 ± 0,40 | 1820 |
| GdBr_3 | 26,797 ± 0,149 | 13608 ± 97 | 1220 - 1582 | 48,68 ± 0,44 | 27,76 ± 0,68 | 1770 |
| TbBr_3 | 26,757 ± 0,112 | 13801 ± 72 | 1219 - 1586 | 47,70 ± 0,32 | 27,57 ± 0,51 | 1780 |
| DyBr_3 | 26,885 ± 0,110 | 13849 ± 72 | 1220 - 1585 | 47,49 ± 0,32 | 28,17 ± 0,50 | 1700 |
| HoBr_3 | 26,998 ± 0,137 | 13418 ± 86 | 1208 - 1522 | 47,38 ± 0,39 | 28,71 ± 0,60 | 1680 |
| ErBr_3 | 27,088 ± 0,137 | 13880 ± 85 | 1242 - 1506 | 47,38 ± 0,39 | 29,07 ± 0,68 | 1640 |
| TmBr_3 | 26,880 ± 0,143 | 12915 ± 98 | 1252 - 1482 | 45,36 ± 0,48 | 28,07 ± 0,65 | 1620 |
| LuBr_3 | 27,004 ± 0,083 | 12812 ± 57 | 1305 - 1468 | 44,85 ± 0,25 | 28,56 ± 0,38 | 1570 |
| YbBr_3 | 27,097 ± 0,159 | 13890 ± 103 | 1218 - 1492 | 47,84 ± 0,47 | 29,24 ± 0,73 | 1650 |

Таблица 2

Термодинамические характеристики процесса сублимации триортолов р.э.э.

| Вещь | грам р.ст. = $A - \frac{B}{T} - \frac{C}{T^2}$ | | Температура плавления, °C | Шири температуре плавления | | ΔH_{298}^0 , ккал/моль | ΔS_{298}^0 , э.е. |
|--------------------------|------------------------------------------------|-----------|---------------------------|----------------------------|-----------------------|--------------------------------|---------------------------|
| | A | B | | ΔH_T^0 , ккал/моль | ΔS_T^0 , э.е. | | |
| <i>LaOz</i> ₃ | 26,65±0,41 | 17210±330 | 790 | 70,2±1,5 | 45,3±2,1 | 76,3±3,0 | 58,9±4,7 |
| <i>CeOz</i> ₂ | 25,97±0,33 | 16410±310 | 783 | 67,1±1,4 | 42,7±1,8 | 78,7±2,8 | 52,4±4,2 |
| <i>PrOz</i> ₂ | 25,98±0,33 | 16150±280 | 694 | 67,0±1,3 | 43,1±1,8 | 72,2±2,7 | 52,5±4,1 |
| <i>NdOz</i> ₂ | 25,97±0,44 | 16280±260 | 683 | 66,8±1,2 | 43,1±1,6 | 72,0±2,5 | 52,4±3,9 |
| <i>GdOz</i> ₂ | 25,06±0,31 | 15240±260 | 772 | 60,5±1,2 | 38,2±2,4 | 66,8±2,7 | 48,2±4,2 |
| <i>TbOz</i> ₂ | 24,94±0,26 | 14640±390 | 830 | 58,2±1,8 | 37,2±2,4 | 64,6±3,4 | 47,7±4,0 |
| <i>DyOz</i> ₂ | 25,05±0,24 | 14760±370 | 881 | 58,3±1,7 | 37,4±2,3 | 65,2±3,4 | 48,2±5,0 |
| <i>YbOz</i> ₂ | 25,15±0,24 | 14870±370 | 918 | 58,5±1,7 | 37,6±2,4 | 65,7±3,5 | 48,7±4,1 |
| <i>ErOz</i> ₂ | 25,23±0,24 | 14790±370 | 936 | 58,1±1,7 | 37,9±2,4 | 65,3±3,5 | 48,1±5,2 |
| <i>TmOz</i> ₂ | 25,02±0,24 | 14420±310 | 953 | 56,1±1,7 | 36,7±2,4 | 63,5±3,5 | 48,1±5,1 |
| <i>LuOz</i> ₂ | 25,12±0,15 | 14400±310 | 1026 | 55,5±1,5 | 36,7±2,0 | 65,5±3,4 | 48,5±4,9 |
| <i>YOz</i> ₂ | 25,24±0,26 | 14840±390 | 914 | 58,4±1,8 | 38,1±2,4 | 65,5±3,6 | 49,1±5,2 |

2. Энтропия парообразования оказывается практически одинаковой для всех трибромидов р.з.э. (ΔS_{298}^0 , сусл. = $5I_{T2}$ э.е. + $4I_{T3}^0$ кип., = 26 ± 1 э.е.), что находится в соответствии с известным (В.А. Киреев) принципом постоянства энтропии однотипных процессов.

3. Энтальпия парообразования монотонно уменьшается в ряду трибромидов р.з.э. с ростом порядкового номера элемента. При близких значениях ΔS_{T}^0 парообразования это вызывает, как и в случае трихлоридов, монотонное увеличение давления насыщенного пара при переходе от лантана к лютецию.

Итак, в настоящее время надежно установлено монотонное изменение летучести и энтальпии парообразования при переходе от лантана к лютецию уже для двух рядов галогенидов р.з.э. — трихлоридов и трибромидов. Ход летучести и термодинамических характеристик для других тригалогенидов — фторидов и иодидов р.з.э. в настоящее время однозначно не установлен в связи с трудностью проведения экспериментальных исследований. Наблюдающийся для них разброс экспериментальных данных по ряду р.з.э. свидетельствует, по-видимому, о наличии существенных погрешностей измерений. Поэтому большой интерес представляет вопрос о том, в какой степени можно распространить на фториды и иодиды (а также на соответствующие соединения Pm , Sm , Eu и Yb) те закономерности, которые установлены для устойчивых трихлоридов и трибромидов р.з.э.

При этом необходимо иметь в виду, что монотонный характер изменения энтальпии парообразования трибромидов и трихлоридов является частным случаем более общей закономерности, справедливой для процессов, идущих без изменения валентного состояния р.з.э. Поскольку из экспериментальных данных следует, что процесс парообразования не затрагивает в существенной степени валентное состояние изученных

р.з.э., можно считать вероятным, что и для соединений трехвалентных Pm , Sr , Eu и Yb , а также для фторидов и иодидов будут обладать указанные выше закономерности, связанные с постепенным изменением размера атомов по ряду р.з.э. (следует оговориться, что точность имеющихся экспериментальных данных, по-видимому, пока еще не позволяет с уверенностью обсуждать проявление более тонких эффектов типа влияния поля лигандов).

Рассмотренные закономерности были использованы нами для оценки давления насыщенного пара и термодинамических характеристик экспериментально не изученных трибромидов прометия, самария, европия и иттербия (табл. 3 и 4).

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что трибромиды р.з.э. обладают заметно большей летучестью по сравнению с трихлоридами этих элементов - для одного и того же р.з.э. температура кипения бромида в среднем на 100° ниже, чем у хлорида. Кроме того, темп роста давления насыщенного пара бромидов по мере увеличения порядкового номера элемента примерно вдвое превышает наблюдающийся в ряду хлоридов р.з.э., что соответствует большим различиям в летучести двух соседних бромидов по сравнению с хлоридами.

Экспериментальная проверка возможности использования этих соединений для разделения р.з.э. проводилась на примере $LaBr_3 - NdBr_3$. Было установлено, что даже однократная разгонка этой смеси приводит к существенному обогащению конденсата более летучим компонентом. Например, при содержании бромида неодима в исходной смеси 47 мол. % его доля в возгоне составляет 84 мол. %. Это дает основание полагать, что вакуумная дистилляция бромидов р.з.э. может стать достаточно эффективным способом разделения р.з.э. при условии ее соответствующего аппаратурного оформления.

Таблица 3

Термодинамические характеристики процесса испарения трибромидов прюметия, самария, европия и иттербия

| Бромид | $\lg P_{\text{мм рт.ст.}} = A - \frac{B}{T} - 5 \lg T$ | | Температура кипения (± 20 К) | При температуре кипения, К | |
|-------------------------|--------------------------------------------------------|-------------|-----------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------|
| | A $\pm 0,45$ | B ± 440 | | $\Delta H_{\text{т}}^0 \pm 2$ ккал/моль | $\Delta S_{\text{т}}^0 \pm 2$ э.е. |
| <i>PmBr₃</i> | 26,90 | 13950 | 1900 | 45 | 25 |
| <i>SmBr₃</i> | 26,68 | 13880 | 1790 | 45 | 25 |
| <i>EuBr₃</i> | 26,86 | 13790 | 1780 | 44 | 25 |
| <i>YbBr₃</i> | 26,89 | 12900 | 1650 | 43 | 26 |

Таблица 4

Термодинамические характеристики процесса сублимации трибромидов прюметия, самария, европия и иттербия

| Бромид | $\lg P_{\text{мм рт.ст.}} = A - \frac{B}{T} - 4 \lg T$ | | При температуре плавления | | $\Delta H_{298}^0 \pm 4$ | $\Delta S_{298}^0 \pm 5$ |
|-------------------------|--------------------------------------------------------|-------------|--------------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| | A $\pm 0,65$ | B ± 660 | $\Delta H_{\text{т}}^0 \pm 3$ ккал/моль | $\Delta S_{\text{т}}^0 \pm 3$ э.е. | ккал/моль | э.е. |
| <i>PmBr₃</i> | 25,81 | 15700 | 64 | 43 | 69 | 52 |
| <i>SmBr₃</i> | 25,71 | 15520 | 64 | 42 | 69 | 51 |
| <i>EuBr₃</i> | 25,28 | 15380 | 62 | 39 | 67 | 49 |
| <i>YbBr₃</i> | 25,08 | 14430 | 56 | 36 | 63 | 49 |

ЭНЕРГЕТИКА И УСТОЙЧИВОСТЬ ПАРООБРАЗНЫХ
БРОМИДОВ Р.З.Э.

Полученные экспериментально величины энтальпии сублимации трибромидов р.з.э. позволили рассчитать энтальпию образования газообразных $LnBr_3$, и среднюю энергию химических связей в этих молекулах (табл.5). При этом монотонность изменения энтальпии сублимации по ряду р.з.э. приводит к тому, что характер изменения энтальпии образования газообразных соединений повторяет наблюдаемый для конденсированного состояния. Средняя энергия химической связи в ряду трибромидов р.з.э. изменяется очень существенно и периодически, в соответствии с таким же периодическим изменением энтальпии сублимации редкоземельных металлов. Эта периодичность тесно связана с особенностями электронного строения р.з.э. - она находит свое объяснение как с позиции ионной модели, так и с позиции метода валентного состояния в периодическом изменении прочности связи $4f$ -электронов в ряду р.з.э. (К.А.Гшнейднер, А.П.Баянов, О.П.Чаркин).

Поскольку экспериментальные данные по энтропии твердых и газообразных трибромидов р.з.э. отсутствуют, в работе рассчитана, с использованием молекулярных постоянных, энтропия некоторых газообразных трибромидов р.з.э. Полученные величины в пределах $\pm 1,5$ э.е. согласуются с оценками, выполненными ранее (О.Г.Поляченко) методом сравнительного расчета. С использованием величин $S_{298}^0(LnBr_3)$ и экспериментальных данных по энтропии сублимации трибромидов найдены (с погрешностью ± 5 э.е.) значения энтропии твердых $LnBr_3$, приведенные в табл.5.

Полученные нами экспериментальные и оцененные значения термодинамических характеристик трибромидов, а также имеющиеся оценки энтальпии образования моно- и дибромидов позволили количественно

Таблица 5

Термодинамические характеристики трибромидов р.з.э. и средняя энергия связи в молекулах

| Р.з.э. | $-\Delta H_{f,298}^0$, ккал/моль | | $E(Ln-Br_2)$, ккал | $S_{298}^0(LnBr_3)$, э.е. |
|--------|-----------------------------------|------------|------------------------|-------------------------------|
| | $[LnBr_3]^*$ | $(LnBr_3)$ | | |
| La | 223 | 147 | 106 | 38 |
| Ce | 220 | 146 | 105 | 38 |
| Pr | 220 | 147 | 102 | 38 |
| Nd | 214 | 141 | 97 | 38 |
| Pm | 213 | 142 | 92 | 39 |
| Sm | 211 | 142 | 86 | 40 |
| Eu | 189 | 121 | 77 | 42 |
| Gd | 208 | 141 | 102 | 43 |
| Tb | 203 | 137 | 100 | 43 |
| Dy | 201 | 136 | 92 | 43 |
| Ho | 200 | 136 | 91 | 42 |
| Er | 198 | 135 | 92 | 43 |
| Tm | 197 | 134 | 87 | 43 |
| Yb | 187 | 125 | 76 | 43 |
| Lu | 194 | 132 | 100 | 43 |
| Y | 201 | 133 | 102 | 39 |

* - Оценка.

охарактеризовать поведение этих соединений в условиях различных температур и давлений, рассчитать равновесие ряда процессов с участием твердых и газообразных бромидов р.з.э.

Термодинамические расчеты, в частности, показали, что все изученные трибромиды практически не диссоциируют в расплавленном и газообразном состоянии при температурах наших измерений (до 1400°C). При температуре 1500 К в газовой фазе оказываются устойчивыми лишь дибромиды самария, европия и иттербия, однако, при исследовании систем $LnBr_3-Ln$ в паре можно ожидать появления заметного количе-

ства молекул дибромидов. В случае самария, европия и иттербия в присутствии избытка металла возможно образование значительного количества газообразных монобромидов уже при температуре порядка 1500 К.

В отличие от соответствующих соединений хлора, оксидбромиды р.э.э. должны сравнительно легко окисляться кислородом до оксидов. Этот процесс оказывается возможным в удобном для тензиметрического исследования интервале температур (300-800°C), и его изучение может стать важным источником дополнительной информации о термодинамических свойствах бромидов и оксидбромидов р.э.э.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработана методика получения безводных трибромидов р.э.э., пригодных для тензиметрического исследования. Синтезированы все термически устойчивые трибромиды р.э.э.; чистота полученных веществ охарактеризована химическим анализом и путем определения их температур плавления.

2. Методами тензиметрии, термографии и рентгенофазового анализа установлено, что уже при температуре 900-1000°C трибромиды р.э.э. заметно взаимодействуют с кварцевым стеклом с образованием оксидбромидов р.э.э. и четырехбромистого кремния. Это осложняет применение существующих методов измерения давления насыщенного пара для изучения процессов испарения трибромидов р.э.э.

3. Разработан новый вариант метода точки кипения, исключаящий взаимодействие расплавленных и газообразных трибромидов р.э.э. с кварцевым стеклом и позволяющий проводить измерения давления насыщенного пара этих соединений при температурах до 1400°C.

4. Измерено давление насыщенного пара над расплавленными трибромидами: La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu и Y

Показано, что трихлорид лантана также заметно взаимодействует с кварцевым стеклом; уточнены данные по давлению его насыщенного пара.

5. Установлено, что величина давления насыщенного пара монотонно возрастает в ряду трибромидов р.з.э. с ростом порядкового номера элемента. Аналогичную зависимость можно ожидать в случае менее изученных фторидов и иодидов р.з.э.

6. Рассчитаны уравнения температурной зависимости давления насыщенного пара и термодинамические характеристики процессов парообразования трибромидов р.з.э.; показано, что в ряду трибромидов р.з.э. энтропия испарения приблизительно одинакова для всех изученных соединений, а величина энтальпии испарения в целом монотонно уменьшается при переходе от лантана к лантану. На основе полученных данных оценены термодинамические характеристики парообразования трибромидов прометия, самария, европия и иттербия.

7. Полученные стандартные термодинамические характеристики парообразования использованы для расчета энтальпии образования газообразных трибромидов р.з.э. и средней энергии связи в этих молекулах, а также энтропии кристаллических $LnBr_3$.

8. Проведено количественное термодинамическое описание поведения бромидов р.з.э. в условиях различных химических реакций, температур и давлений. Рассмотрены процессы окисления и гидролиза трибромидов и оксибромидов, процессы диссоциации и диспропорционирования газообразных три-, ди- и монобромидов р.з.э.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. А. Махмадмуродов, Г. П. Дудчик, О. Г. Поляченко. Химия и химическая технология, вып. 9, 1975, стр. 13.
2. Г. П. Дудчик, А. Махмадмуродов, О. Г. Поляченко. Ж. физ. химии, 49, 1866 (1975).
3. А. Махмадмуродов, Г. П. Дудчик, О. Г. Поляченко. Ж. физ. химии, 49, 2159 (1975).
4. А. Махмадмуродов, Г. П. Дудчик, О. Г. Поляченко. Ж. физ. химии, 49, 2714 (1975).
5. Г. П. Дудчик, А. Махмадмуродов, О. Г. Поляченко. В сб. материалов междуузовской научно-технической конференции "Исследования в области химии редкоземельных элементов", Саратов, 1975г, стр. 54.
6. О. Г. Поляченко, Г. П. Дудчик, В. И. Соинин, А. Махмадмуродов, Л. Д. Поляченко, К. Назаров. Рефераты докладов и сообщений XI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, № 1, М., 1975г, стр. 70.

ЛТ12412. Подписано и печати 30.6.76г. Формат 60x84 1/16.

Объем I п.л. Тир. 100 экз. Зак. 338.

Отпечатано на ротопринтере ВГИ им.С.М.Кирова, Свердловска 13а.