

УДК 541.11:546.85

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ФТОРИДОВ И БРОМИДОВ НЕКОТОРЫХ РЗЭ**Ляшенко С.Е., Супоницкий Ю.Л.***Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва,
e-mail: SvetlanaLiashenko@yandex.ru*

Данная работа посвящена определению давления насыщенного пара некоторых галогенидов РЗЭ. Измерения давления насыщенного пара из-за высокой тугоплавкости фторидов и бромидов РЗЭ являются трудоемкой и сложной задачей, и его измеряют в достаточно узком интервале температур. Рассчитать давление насыщенного пара в широком диапазоне температур позволяют методы сравнительного расчета. Для изучения были выбраны следующие фториды и бромиды РЗЭ: LaF₃, YF₃, ScF₃, LaBr₃, CeBr₃, PrBr₃, NdBr₃, YBr₃, HoBr₃, LuBr₃, TbBr₃, GdBr₃. Было выбрано в качестве реперного надежное вещество – CaF₂. В соответствии с поставленной задачей была проведена статистическая обработка литературных данных по давлению насыщенного пара выбранных веществ. С помощью метода наименьших квадратов (МНК) были получены зависимости для давления пара вышеупомянутых веществ как от температуры, так и от давления пара репера и построены графики. Таким образом, в данной работе расчетным путем расширены температурные границы значений давления насыщенного пара галогенидов РЗЭ до интервала в 400 К без проведения дополнительных экспериментальных исследований.

Ключевые слова: давление насыщенного пара, фториды РЗЭ, бромиды РЗЭ, методы сравнительного расчета**COMPARATIVE ANALYSIS FOR SATURATED VAPOUR PRESSURE OF RARE EARTH FLUORIDES AND BROMIDES****Lyashenko S.E., Suponitskiy Y.L.***Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia (MUCTR), Moscow,
e-mail: svetlanaliashenko@mail.ru*

This paper deals with saturated vapor pressure determination for several rare earth halides. Vapor pressure definition is a time-consuming and complicated task because of fluorides and bromides high infusibility. Therefore, saturated vapor pressures are mainly investigated in a rather narrow temperatures range (about 100–150K). The methods of relative calculations (MRC) used in the work involved enable to calculate vapor pressure in wide temperature intervals. For research the following rare earth fluorides and bromides were chosen: LaF₃, YF₃, ScF₃, LaBr₃, CeBr₃, PrBr₃, NdBr₃, YBr₃, HoBr₃, LuBr₃, TbBr₃, GdBr₃. The reliable and well-studied substance, namely CaF₂, was selected as a tetrad one for analyses of rare earth fluorides and bromides vapour-pressure. According with the task we examined published data on vapor pressure substances chosen. Using the least square method (LSM) the saturated vapour pressure dependences both on temperature and on tetrad saturated vapor pressure were obtained and their diagrammes were made. Conclusions: by means of MRC we extended temperature intervals for rare earth halides up to 400 K without additional experimental work. So, application of MRC is very usefull for extention of temperature range of experimental data.

Keywords: vapor pressure, rare earth fluorides, rare earth bromides, methods of relative calculations

Равновесное состояние системы при данной температуре характеризуется давлением насыщенного пара (здесь и далее ДНП), которое используется для термодинамических расчетов. Насыщенный пар – это пар, находящийся в термодинамическом равновесии с жидкостью или твердым телом того же состава. Давление насыщенного пара многих галогенидов РЗЭ изучено с помощью многочисленных экспериментальных способов. Для некоторых галогенидов, в частности, для их фторидов и бромидов имеются результаты, полученные разными авторами с использованием разнообразных методик. Экспериментальное определение давления насыщенного пара является трудоемкой и сложной задачей из-за высокой тугоплавкости фторидов и необходимости измерять малые величины при высоких температурах. Как правило, значения давления насыщенного пара измеряют в достаточно узком интервале температур,

нередко в пределах 100–150 К. Поэтому представляется целесообразным расширить температурные границы ДНП с использованием расчетных методик.

Исследовать давление насыщенного пара в широком диапазоне температур позволяют методы сравнительного расчета [4]. Известно, что температурная зависимость давления пара в координатах $\lg P - 1/T$ является практически линейной. Поэтому можно предположить, что зависимость $\lg P$ для искомого галогенида РЗЭ и $\lg P$ для базового галогенида (репера), надежно изученного в более широком диапазоне температур, также будет линейной. Это позволяет расширить диапазон значений ДНП для искомого галогенида.

Таким образом, в данной работе было выбрано реперное вещество, изученное в широком интервале температур, было выполнено сопоставление значений ДНП репера и искомого галогенида и построены

графики температурных зависимостей ДНП для фторидов и бромидов РЗЭ.

Основная часть

Исходя из анализа литературных данных по давлению насыщенного пара наиболее хорошо изученных фторидов щелочно-земельных металлов, близких к фторидам РЗЭ по тугоплавкости, было выбрано в качестве реперного вещества CaF_2 . ДНП CaF_2 хорошо изучено разными авторами в интервале температур 1240–1669 К [7, 12]. В данной работе в результате компьютерных расчетов было получено обобщенное уравнение зависимости ДНП для реперного вещества CaF_2 от температуры:

$$\lg P = 8,169 - 2,089 \cdot 10^4/T \text{ (СКО } 0,007) \text{ (P – атм.)}$$

В соответствии с поставленной задачей была проведена статистическая обработ-

для 26 точек: $\lg P = (8,6803 \pm 0,156) - (2,0006 \pm 0,0241) \cdot 10^4/T$; $r = 0,996$

(в интервале $T = 1468\text{--}1560$ К)

для 13 точек: $\lg P = 8,6842 - 2,0009 \cdot 10^4/T$; $r = 0,998$

Из полученных уравнений видно, что нет необходимости измерять ДНП с малым шагом по температуре, поэтому вместо шага в 5К можно измерять давление с интервалом 10-20К. При этом не происходит ухудшения результатов обработки экспериментальных данных и не выявлено значительного ухудшения при расчете энталь-

пи сублимации или энтальпии испарения в случае изучения ДНП над расплавом. В результате компьютерной обработки экспериментальных значений давления насыщенного пара для фторидов лантана [9, 10], иттрия [9] и скандия [9, 11] методом наименьших квадратов (МНК) были получены следующие уравнения:

$$\text{LaF}_3: \lg P = (10,508 \pm 0,192) - (2,3111 \pm 0,0271) \cdot 10^4/T; \text{ (} T = 1200\text{--}1650 \text{ К);}$$

$$\text{YF}_3: \lg P = (10,796 \pm 0,4332) - (2,3194 \pm 0,0571) \cdot 10^4/T; \text{ (} T = 1256\text{--}1434 \text{ К);}$$

$$\text{ScF}_3: \lg P = (10,092 \pm 0,253) - (2,0141 \pm 0,0339) \cdot 10^4/T; \text{ (} T = 1172\text{--}1528 \text{ К).}$$

Примеры графической зависимости для некоторых из вышеуказанных веществ представлены на рис. 1. Для построения температурной зависимости давления насыщенного пара над расплавами LnBr_3 были использованы данные из работ [1–3, 5–6, 13]. Свойства фторидов базового соединения CaF_2 , которые анализировались в данной работе, пригодны также для сопоставления со свойствами бромидов РЗЭ.

Для построения температурной зависимости давления насыщенного пара над

LaBr_3 : $\lg P = 6,2546 - 1,1734 \cdot 10^4/T$ ($T = 1321\text{--}1542$ К) с использованием данных работы [1];

CeBr_3 : $\lg P = 6,0808 - 1,1241 \cdot 10^4/T$ ($T = 1306\text{--}1518$ К) с использованием данных работы [1];

PrBr_3 : $\lg P = 6,0051 - 1,1015 \cdot 10^4/T$ ($T = 1280\text{--}1560$ К) с использованием данных работы [1];

NdBr_3 : $\lg P = 6,1353 - 1,1021 \cdot 10^4/T$ ($T = 1258\text{--}1559$ К) с использованием данных работы [1];

YBr_3 : $\lg P = 6,3829 - 1,0452 \cdot 10^4/T$ ($T = 1208\text{--}1523$ К) с использованием работ [2–3];

расплавами LnBr_3 были использованы данные из работ [1–3, 5–6, 13]. Свойства фторидов базового соединения CaF_2 , которые анализировались в данной работе, пригодны также для сопоставления со свойствами бромидов РЗЭ. Температурные зависимости ДНП для LnBr_3 , значения которых были обработаны методом МНК с использованием табличных данных, приведенных в вышеупомянутых публикациях, представлены в виде следующих уравнений (P – атм):

HoBr₃: $\lg P = 6,2839 - 1,0480 \cdot 10^4/T$ ($T = 1208-1523$ K) с использованием работ [2–3];
 LuBr₃: $\lg P = 6,2396 - 0,9800 \cdot 10^4/T$ ($T = 1305-1468$ K) с использованием работ [5];
 TbBr₃: $\lg P = 6,0197 - 1,0332 \cdot 10^4/T$ ($T = 1219-1536$ K) с использованием работы [5];
 GdBr₃: $\lg P = 6,0737 - 1,0565 \cdot 10^4/T$ ($T = 1200-1600$ K) с использованием работ [5, 13].

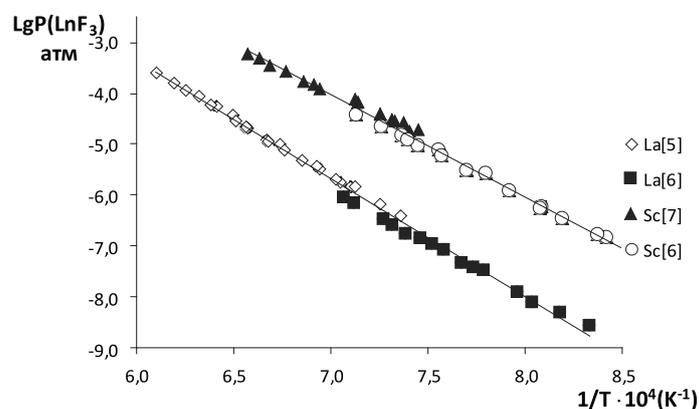


Рис. 1. Зависимость давления насыщенного пара LaF_3 , ScF_3 (атм) от температуры (K)

Примеры графической зависимости для некоторых из вышеуказанных веществ представлены на рис. 2 и 3.

Полученные уравнения в координатах $\lg P - 1/T$ для фторидов и бромидов РЗЭ были сопоставлены методом сравнительного расчета с уравнением аналогичного вида для фторида кальция.

В соответствии с одним из методов сравнительного расчета [4] для двух сходных веществ (фторид или бромид РЗЭ и фторид кальция) была выявлена линейная корреляция изучаемого свойства (ДНП) от параметров условий (температура), а также от давления насыщенного пара репера, CaF_2 . С помощью компьютерных расчетов были получены приведенные ниже линейные уравнения:

$$\lg P (LaF_3) = 1,4704 + 1,1063 \cdot \lg P (CaF_2);$$

$$\lg P (YF_3) = 1,7259 + 1,1103 \cdot \lg P (CaF_2);$$

$$\lg P (ScF_3) = 2,2163 + 0,9641 \cdot \lg P (CaF_2);$$

$$\lg P (PrF_3) = 0,8570 + 0,9577 \cdot \lg P (CaF_2);$$

$$\lg P (LaBr_3) = 1,6662 + 0,5617 \cdot \lg P (CaF_2);$$

$$\lg P (CeBr_3) = 1,6852 + 0,5381 \cdot \lg P (CaF_2);$$

$$\lg P (PrBr_3) = 1,6978 + 0,5273 \cdot \lg P (CaF_2);$$

$$\lg P (NdBr_3) = 1,8257 + 0,5275 \cdot \lg P (CaF_2);$$

$$\lg P (YBr_3) = 2,2958 + 0,5003 \cdot \lg P (CaF_2);$$

$$\lg P (HoBr_3) = 2,1859 + 0,5017 \cdot \lg P (CaF_2);$$

$$\lg P (LuBr_3) = 2,4073 + 0,4691 \cdot \lg P (CaF_2);$$

$$\lg P (TbBr_3) = 1,9795 + 0,4946 \cdot \lg P (CaF_2);$$

$$\lg P (GdBr_3) = 1,9423 + 0,5057 \cdot \lg P (CaF_2).$$

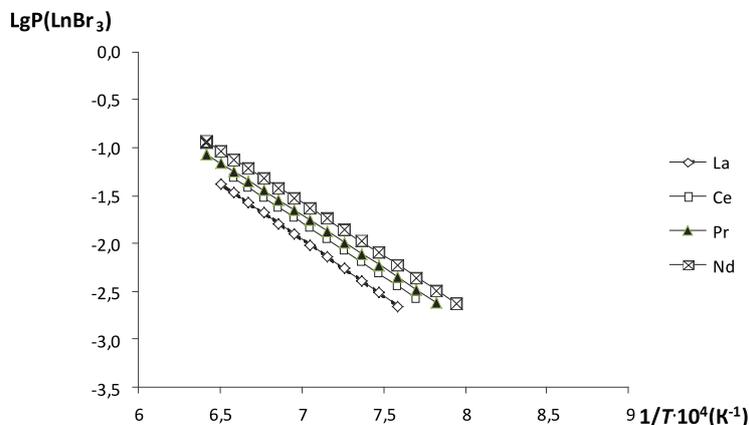


Рис. 2. Зависимость давления насыщенного пара (атм) $LnBr_3$ ($Ln - La, Ce, Pr, Nd$) от температуры (K)

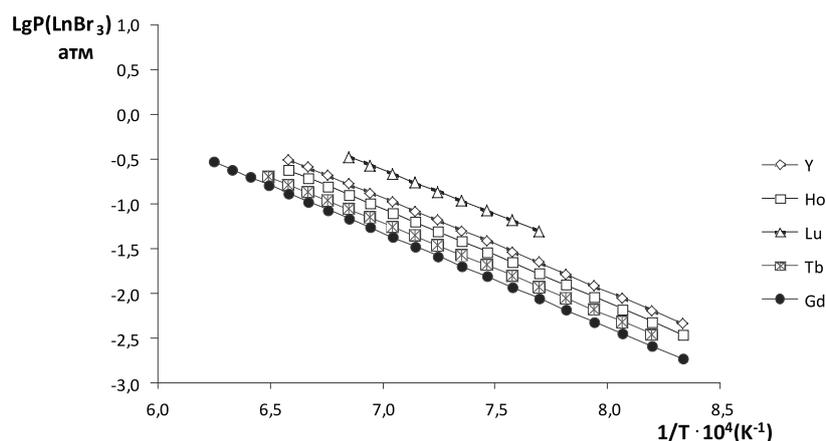


Рис. 3. Зависимость давления насыщенного пара (атм) LnBr_3 ($\text{Ln} - \text{Y, Ho, Lu, Tb, Gd}$) от температуры (K)

Экспериментальные и расчетные данные для некоторых из приведенных выше веществ представлены на рис. 4, 5.

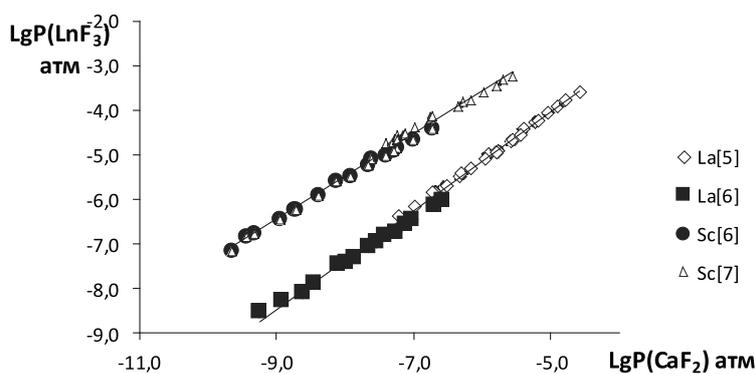


Рис. 4. Зависимость давления насыщенного пара LaF_3 , ScF_3 от давления насыщенного пара CaF_2

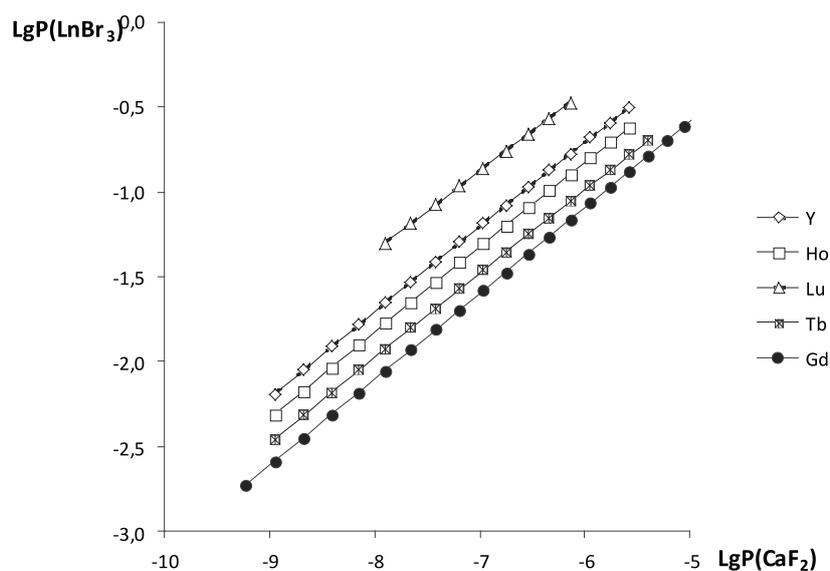


Рис. 5. Зависимость давления насыщенного пара YBr_3 , HoBr_3 , LuBr_3 , TbBr_3 , GdBr_3 от давления насыщенного пара CaF_2

Выводы

В данной работе исследовалось ДНП фторидов и бромидов некоторых РЗЭ и с помощью компьютерного эксперимента расширены границы температурных интервалов для значений ДНП. Был проведен анализ литературных данных, что позволило выбрать в качестве реперного вещества CaF_2 , для него было получено обобщенное уравнение. С помощью методов сравнительного расчета [4] была найдена температурная зависимость давления пара в координатах $\lg P - 1/T$ для фторидов и бромидов РЗЭ и получены линейные уравнения взаимосвязи. На основе компьютерного эксперимента были обработаны значения ДНП репера и искомого галогенида и получены линейные уравнения как для их зависимости от температуры, так и корреляционные зависимости ДНП галогенидов РЗЭ и репера, а также построены графические зависимости. Это позволило расширить диапазон температурных значений ДНП для искомого галогенидов до 400 К для искомым галогенидов без проведения экспериментальных измерений.

Список литературы

1. Дудчик Г.П., Махмадмуродов А., Поляченко О.Г. Давление насыщенного пара трибромидов La, Ce, Pr и Nd // Ж. физ. хим. – 1975. – Т.49. – № 7. – С. 1856.
2. Дудчик Г.П., Махмадмуродов А., Поляченко О.Г. Сборник – Химия и хим. технол // Давление насыщенного пара бромидов иттрия и гольмия. – Вып. 9. – Минск: Вышэйш. школа, 1975. – С. 13–19.
3. Дудчик Г.П., Махмадмуродов А., Поляченко О.Г. Давление насыщенного пара бромидов иттрия и гольмия // Ж. физ. хим. – 1975. – Т.49. – № 8. – С. 2159.
4. Карапетьянц М.Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств / АН СССР. – М.: Изд. Наука, 1965. – 403с.
5. Махмадмуродов А. Термодинамическое исследование трибромидов РЗЭ: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Минск, 1976. – 15 с.
6. Махмадмуродов А., Темурова Н., Шарипов А. Термодинамика парообразования бромидов редкоземельных элементов // Изв. АН Тадж. ССР, От-ние физ. мат., хим. и геолог. – 1989. – № 1. – С. 39–42.
7. Gary B.D., Green J.W., Bautista R.G., Margrave J.L. The sublimation pressure of calcium (II) fluoride and the dissociation energy of calcium (I) fluoride // J. Phys. Chem. – 1967. – Vol. 67, № 4. – P. 877–882.
8. Harry B. Skinner, Alan W.Searcy. The vapor pressure, the heat of sublimation, and the evaporation coefficient of praseodymium trifluoride // J.Phys.Chem. – 1968. – Vol. 72, № 10. – P. 3375–3381.
9. Kent R.A., Zmbov K.E., Kanan A.S., Besenbruch G., McDonald J.D., Margrave J.L. Mass spectrometric studies at high temperatures. The sublimation pressures of scandium(III), yttrium (III) and lanthanum (III), trifluorides // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1966. – Vol. 28, № 6–7. – P. 1419–1427.
10. Mar R.W., Searcy A.W. The vapor pressure, heat of sublimation, and evaporation coefficient of lanthanum fluoride // J. Phys. Chem. – 1967. – Vol. 71, № 4. – P. 888–894.
11. Petzel T. Uber die thermodynamic der verdampfung von scandium (III)-fluorid // Z. Anorg. And Allg. Chem. – 1973. – Vol. 395, № 1. – P. 1–18.
12. Shulz D.A., Searcy A.W. Vapor pressure and heat of sublimation of calcium fluoride. J. Phys. Chem. 1967. Vol. 67, N1, P. 103–106.
13. Weigel F., Trinkl G. Determination of GdBr₃ vapor pressure using crucible Fisher method // Z. Z. Anorg. And Allg. Chem. – 1970. – Vol. 377, № 3. – P. 228–239.

References

1. G.P. Dudchik, A. Mahmadmurodov, O.G.Polyachenok. Davlenie nacsychnogo para tribromidov La, Ce, Pr и Nd (Saturated vapor pressure of La, Ce, Pr и Nd tribromides). *Jurnal Fizicheskoy KHimii (J. Phys. Chem. of USSR)*. 1975. Vol. 49, no. 7, pp. 1856.
2. G.P. Dudchik, A. Mahmadmurodov, O.G.Polyachenok. Davlenie nacsychnogo para bromidov yttriya i golmiya (Saturated vapor pressure of yttrium and holmium bromides). *Sbornik (Collected papers) – Jurnal KHimii I KHimicheskoy tekhnologii (J. Chemistry and Chem. Technology of the USSR)*. Vypusk 9 (Issue 9). Minsk: Izdatelstvo «Vysshaya shkola» (Publisher «Higher School»), 1975. pp.13–19.
3. G.P. Dudchik, A. Mahmadmurodov, O.G.Polyachenok. Davlenie nacsychnogo para bromidov yttriya i golmiya (Saturated vapor pressure of yttrium and holmium bromides). *Jurnal Fizicheskoy KHimii (J. Phys. Chem. of USSR)*. 1975. Vol. 49, N8, p. 2159.
4. M.H.Karapetyants. Metody sravnitel'nogo rascheta fisiko-khimicheskikh svoystv (Methods of comparative calculations for physical-chemical properties). Moscow: Izdatelstvo 'Nauka' (Publisher «Science»), 1965. pp. 403.
5. A. Mahmadmurodov. Termosinamicheskoye issledovanie tribromidov redkozemelnykh elementov (Thermodynamic research of rare earth elements tribromides): *Avtoferat dissertatsii kandidata himicheskikh nayk (Synopsis of PhD Thesis)*. Minsk, 1976. 15 p.
6. A. Mahmadmurodov, N. Temurova, A. Sharipov. Termodynamika paroobrazovaniya bromidov redkozemelnykh elementov (Vaporization Thermodynamics of rare earth elements bromides). *Izvestiya Akademiyi Nayk Tadzhikskoy SSR, Otdeleniye fiziki, matematiki i geologiyi (Proceedings of Tajik SSR Academy of Sciences, Dep. of physics, chemistry and geology)*. 1989. no. 1, pp. 39–42.
7. Gary B.D., Green J.W., Bautista R.G., Margrave J.L. The sublimation pressure of calcium (II) fluoride and the dissociation energy of calcium (I) fluoride. *J. Phys. Chem.* 1967. Vol. 67, no. 4, pp. 877–882.
8. Harry B. Skinner, Alan W.Searcy. The vapor pressure, the heat of sublimation, and the evaporation coefficient of praseodymium trifluoride. *J.Phys.Chem.* 1968. Vol. 72, no. 10, pp. 3375–3381.
9. Kent R.A., Zmbov K.E., Kanan A.S., Besenbruch G., McDonald J.D., Margrave J.L. Mass spectrometric studies at high temperatures. The sublimation pressures of scandium(III), yttrium (III) and lanthanum (III), trifluorides. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1966. Vol. 28, no. 6–7, pp. 1419–1427.
10. Mar R.W., Searcy A.W. The vapor pressure, heat of sublimation, and evaporation coefficient of lanthanum fluoride. *J. Phys. Chem.* 1967. Vol. 71, no. 4, pp. 888–894.
11. Petzel T. Uber die thermodynamic der verdampfung von scandium (III)-fluorid. *Z. Anorg. And Allg. Chem.* 1973. Vol. 395, no. 1, pp. 1–18.
12. Shulz D.A., Searcy A.W. Vapor pressure and heat of sublimation of calcium fluoride. *J. Phys. Chem.* 1967. Vol. 67, no. 1, pp. 103–106.
13. Weigel F., Trinkl G. Determination of GdBr₃ vapor pressure using crucible Fisher method. *Z. Anorg. And Allg. Chem.* 1970. Vol. 377, no. 3, pp. 228–239.

Рецензенты:

Василев В.А., д.х.н., профессор, РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва;
 Бушуев Н.Н., д.т.н., профессор, РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва.
 Работа поступила в редакцию 18.09.2013.