

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ СРАВНИТЕЛЬНОГО РАСЧЕТА ДЛЯ АНАЛИЗА ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА БРОМИДОВ И ИОДИДОВ 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 галогенидов РЗЭ. Измерения давления насыщенного пара из-за высокой тугоплавкости бромидов и иодидов РЗЭ являются трудоемкой и сложной задачей, поэтому его измеряют в достаточно узком интервале температур. Рассчитать давление насыщенного пара в широком диапазоне температур позволяют методы сравнительного расчета. Для изучения были выбраны следующие бромиды и иодиды РЗЭ: LaBr<sub>3</sub>, CeBr<sub>3</sub>, PrBr<sub>3</sub>, NdBr<sub>3</sub>, YBr<sub>3</sub>, HoBr<sub>3</sub>, LuBr<sub>3</sub>, TbBr<sub>3</sub>, GdBr<sub>3</sub>, CeI<sub>3</sub>, PrI<sub>3</sub>, NdI<sub>3</sub>, GdI<sub>3</sub>, TbI<sub>3</sub>, DyI<sub>3</sub>, HoI<sub>3</sub>, ErI<sub>3</sub>, TmI<sub>3</sub>. В качестве реперного было использовано надежное вещество – CaF<sub>2</sub>. 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, а также построены графики. Таким образом, в данной работе расчетным путем расширены температурные границы значений давления насыщенного пара галогенидов РЗЭ до интервала 1600 градусов без проведения дополнительных экспериментальных исследований.

Ключевые слова: давление насыщенного пара, бромиды РЗЭ, иодиды РЗЭ, методы сравнительного расчета.

## APPLICATION OF THE COMPERATIVE CALCULATION TECHNIQUES FOR SATURATED VAPOUR PRESSURE ANALYSIS FOR RARE EARTH BROMIDES AND IODIDES

Lyashenko S.E., Suponitsky Y.L.

*Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia (MUCTR), Moscow, Russia (125047. Miusskaya sqr, 4, Moscow, Russia), 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 bromides and iodides 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 bromides and iodides were chosen: LaBr<sub>3</sub>, CeBr<sub>3</sub>, PrBr<sub>3</sub>, NdBr<sub>3</sub>, YBr<sub>3</sub>, HoBr<sub>3</sub>, LuBr<sub>3</sub>, TbBr<sub>3</sub>, GdBr<sub>3</sub>, CeI<sub>3</sub>, PrI<sub>3</sub>, NdI<sub>3</sub>, GdI<sub>3</sub>, TbI<sub>3</sub>, DyI<sub>3</sub>, HoI<sub>3</sub>, ErI<sub>3</sub>, TmI<sub>3</sub>. The reliable and well-studied substance, namely CaF<sub>2</sub>, 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 1600K without additional experimental work. So, application of MRC is very usefull for extention of temperature range of experimental data.

Keywords: vapor pressure, rare earth bromides, rare earth iodides, methods of comparetive calculations.

### Введение

Равновесное состояние системы при данной температуре характеризуется давлением насыщенного пара (здесь и далее ДНП), которое используется для термодинамических расчетов. Давление насыщенного пара многих галогенидов РЗЭ изучено с помощью различных экспериментальных методов. Для некоторых галогенидов, в частности, для бромидов и иодидов, можно найти данные разных авторов по многим методикам. Экспериментальное определение давления насыщенного пара является трудоемкой и

сложной задачей из-за высокой тугоплавкости галогенидов и необходимости измерять малые величины при высоких температурах. Как правило, значения давления насыщенного пара измеряют в достаточно узком интервале температур, нередко в пределах 100-150К. Поэтому представляется целесообразным расширить температурные границы ДНП с использованием расчетных методик.

Исследовать давление насыщенного пара в широком диапазоне температур позволяют методы сравнительного расчета [2]. 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.

Исходя из анализа литературных данных [4] было выбрано реперное вещество, изученное в широком интервале температур,  $\text{CaF}_2$ . В данном исследовании было выполнено сопоставление значений ДНП репера ( $\text{CaF}_2$ ) и искомого галогенида, а также построены графики температурных зависимостей ДНП для бромидов и иодидов РЗЭ.

### **Основная часть**

Зависимость давления насыщенного пара для фторида кальция выражается уравнением, полученным в результате совместной статистической обработки данных, взятых из нескольких публикаций:

$$\lg P = 8,169 - 2,089 \cdot 10^4/T \quad (P - \text{атм}, \Delta T = 1240 - 1669 \text{ К}).$$

Используя это уравнение, были получены линейные корреляции для фторидов лантана, иттрия и скандия, которые приведены в работе [4].

Экстраполяция значений  $\lg P(\text{CaF}_2)$  в область более низких температур, для которых имеются экспериментальные данные по давлению насыщенного пара иодидов, позволяет использовать то же реперное вещество для сопоставления свойств бромидов и иодидов. В данном исследовании было проведено математическое моделирование на основании литературных данных по давлению насыщенного пара. Результаты статистической обработки ДНП для иодидов Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm приведены в математическом выражении в табл. 1 ( $R^2$  – коэффициент корреляции; прочерк указывает на то, что из литературных источников было взято только математическое уравнение), а также для некоторых РЗЭ представлены на рис. 1.

Таблица 1.

Коэффициенты уравнений для температурной зависимости давления насыщенного пара  $P$ (атм) для бромидов и иодидов ( $\text{Lg}P = -A/T + B$ )

галогенид	A	B	$R^2$	$\Delta T$ , К.	ссылка
LaBr <sub>3</sub>	11734±176	6,2546±0,50	-	1321-1542	[1]
CeBr <sub>3</sub>	11241±267	6,0808±0,47	-	1306-1518	[1]
PrBr <sub>3</sub>	11015±213	6,0051±0,24	-	1280-1560	[1]
NdBr <sub>3</sub>	14610±197	10,3840±0,28	0,997	780-1559	[1,3]
YBr <sub>3</sub>	10452±179	6,3829±0,13	-	1208-1523	[5,6]
HoBr <sub>3</sub>	10480±173	6,2839±0,16	-	1208-1523	[5,6]
LuBr <sub>3</sub>	9800±203	6,2396±0,24	-	1305-1468	[7]
TbBr <sub>3</sub>	10332±176	6,0197±0,34	-	1219-1536	[8]
GdBr <sub>3</sub>	10565±237	6,0737±0,26	-	1200-1600	[7,11]
CeI <sub>3</sub>	14964±237	10,39±0,25	0,997	870-1015	[10]
PrI <sub>3</sub>	15281±302	10,87±0,32	-	841-1032	[10]
GdI <sub>3</sub>	14988±637	10,51±0,66	0,977	917-1025	[10]
TbI <sub>3</sub>	13988±276	9,67±0,29	0,995	889-995	[10]
DyI <sub>3</sub>	13747±167	9,35±0,18	0,993	843-1060	[9,10]
HoI <sub>3</sub>	15618±334	11,21±0,45	0,990	924-1029	[10]
ErI <sub>3</sub>	14484±314	10,23±0,32	0,994	898-1016	[10]
TmI <sub>3</sub>	14936±219	10,84±0,24	0,997	867-990	[10]
NdI <sub>3</sub>	15037±125	10,63±0,13	-	857-1037	[10]

Проводилась совместная обработка значений из всех работ (при наличии нескольких публикаций для одного галогенида) с целью получения обобщенного уравнения, например, для бромида неодима и иодида диспрозия.

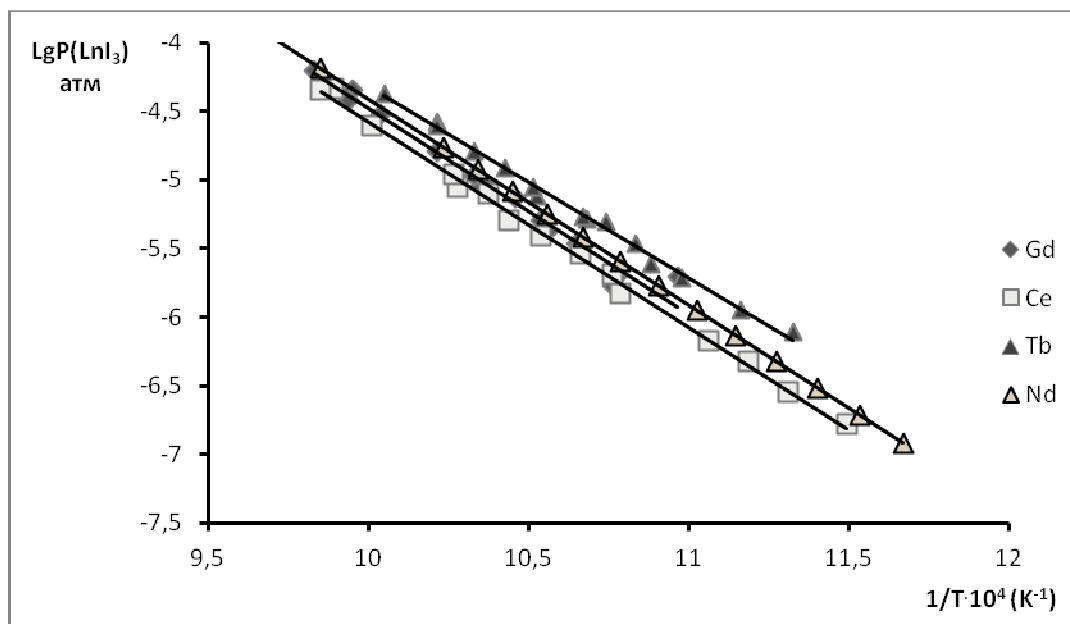


Рис. 1. Взаимосвязь давления насыщенного пара ( атм)  $\text{LnI}_3$  ( Ln – Gd, Ce, Tb, Nd ) от температуры (К)

Литературные данные по давлению насыщенного пара бромидов Gd, Tb, Ho, Lu, Y приведены на рис. 2.

Было показано [4] на примере фторида празеодима, что при отсутствии фазовых переходов нет необходимости измерять давление насыщенного пара с малым температурным шагом, например, вместо шага в 5 К можно измерять давление с интервалом 10-20 К. При этом в результате статистической обработки коэффициент корреляции изменяется не более чем на 0,001, что практически не влияет на результат расчета энтальпии сублимации или энтальпии испарения.

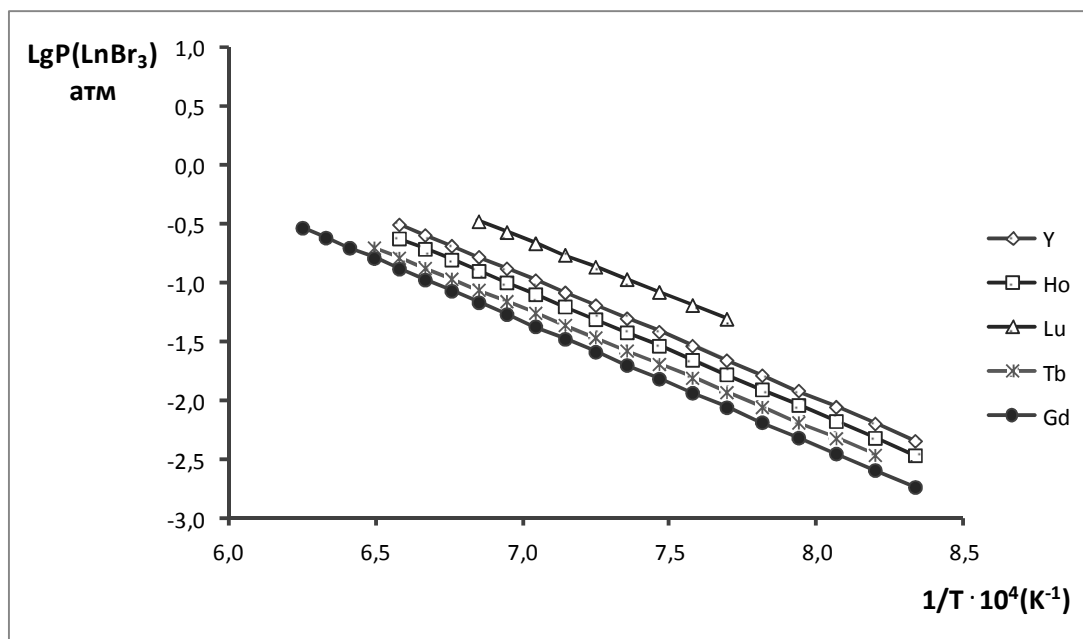


Рис. 2. Взаимосвязь давления насыщенного пара ( атм)  $\text{LnBr}_3$

( Ln – Y, Ho, Lu, Tb, Gd ) от температуры (K)

Интересную информацию представляет расположение на одном графике температурной зависимости давления насыщенного пара для трех галогенидов одного РЗЭ, см. рис. 3.

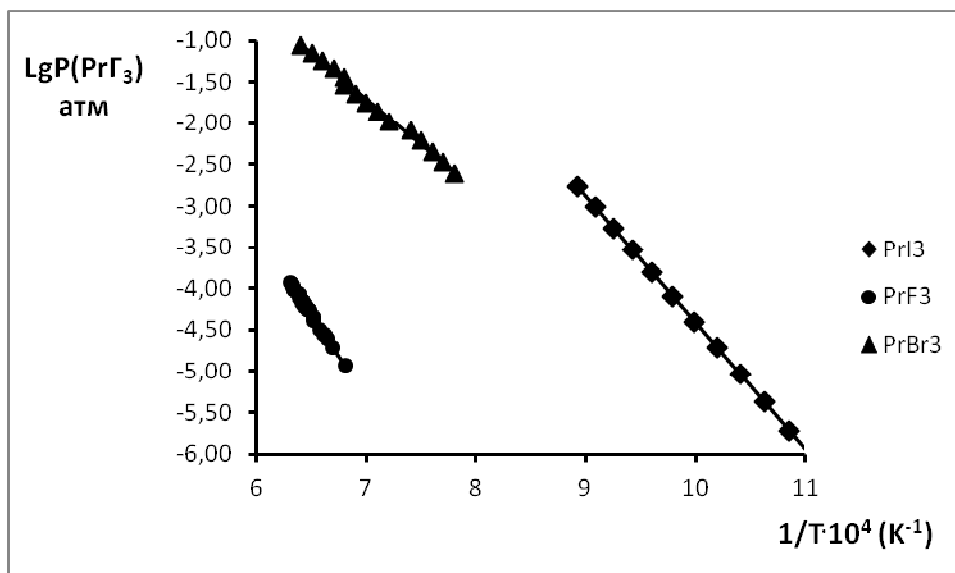


Рис. 3. Температурная зависимость давления насыщенного пара ( атм) галогенидов празеодима:  $\text{PrI}_3 \Delta T = 841\text{-}1121 \text{ K}$ ;  
 $\text{PrF}_3 \Delta T = 1468 - 1560 \text{ K}$ ;  $\text{PrBr}_3 \Delta T = 1280 - 1560 \text{ K}$ .

По графику легко можно увидеть и сравнить особенности существования равновесий для разных галогенидов.

Весьма близкие значения  $\text{LgP}$  для галогенидов разных РЗЭ подтверждают исключительное сходство в галогенидных семействах РЗЭ и позволяют оценить коэффициенты уравнения температурной зависимости. Например, исходя из того что коэффициенты уравнений для исследованных солей (см. табл. 1) лежат в достаточно узком диапазоне, то можно оценить коэффициенты для недостаточно изученных веществ, такие как температурная зависимость для иодида прометия.

Уравнения, приведенные в табл. 1, использовались для сопоставления  $\text{LgP}(\text{Ln}\Gamma_3)$  с  $\text{LgP}(\text{CaF}_2)$ , где  $\Gamma$ -галогенид. Результаты сопоставления в математическом выражении приведены в табл. 2, а также для некоторых РЗЭ представлены на рис. 4-5.

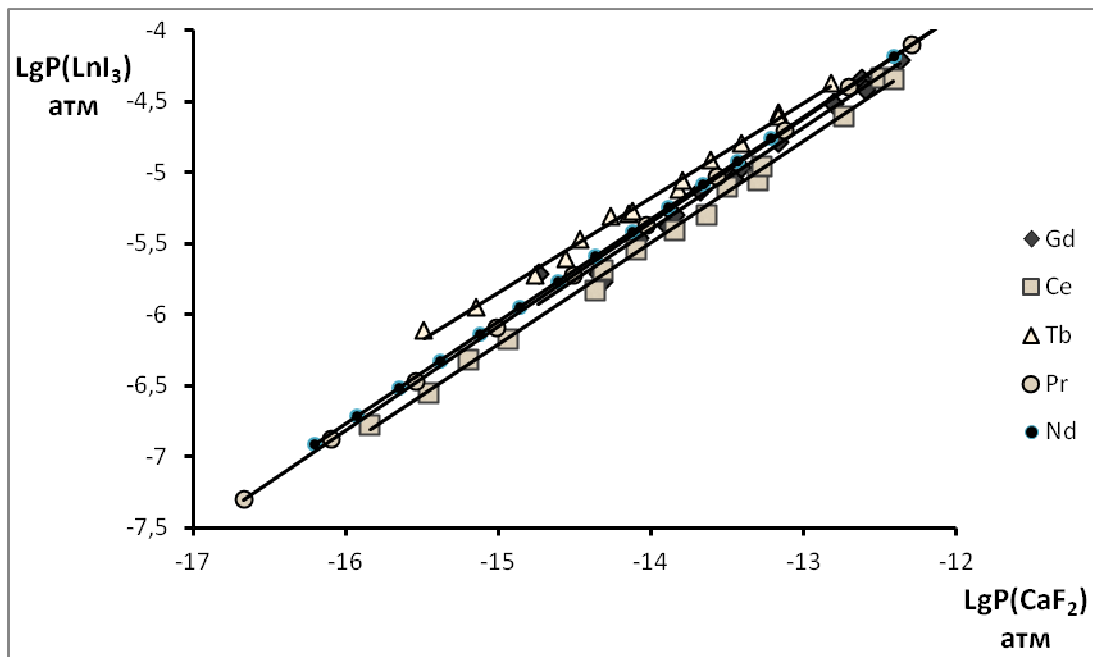


Рис. 4. Взаимосвязь давления насыщенного пара  $GdI_3$  ,  $CeI_3$  ,  $TbI_3$  ,  $PrI_3$  ,  $NdI_3$  и давления насыщенного пара  $CaF_2$  .

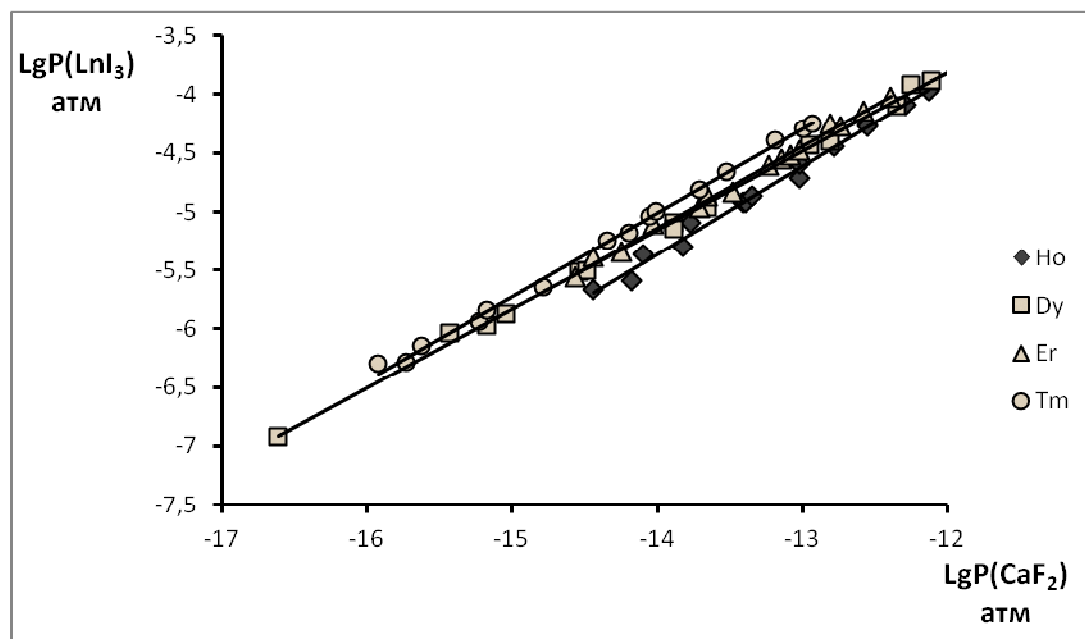


Рис. 5. Взаимосвязь давления насыщенного пара  $HoI_3$  ,  $DyI_3$  ,  $ErI_3$  ,  $TmI_3$  и давления насыщенного пара  $CaF_2$  .

Таблица 2.

Коэффициенты уравнений сопоставления  $LgP(Ln\Gamma_3)$  с  $LgP(CaF_2)$  для фторидов, бромидов и иодидов ( $lgP(Ln\Gamma_3) = A + B \cdot lgP(CaF_2)$ )

галогенид	A	B	R <sup>2</sup>
LaF <sub>3</sub>	1,4704	1,1063	0,995
YF <sub>3</sub>	1,7259	1,1103	0,993
ScF <sub>3</sub>	2,2163	0,9641	0,995
PrF <sub>3</sub>	0,8570	0,9577	0,996
LaBr <sub>3</sub>	1,6662	0,5617	0,997
CeBr <sub>3</sub>	1,6852	0,5381	0,998
PrBr <sub>3</sub>	1,6978	0,5273	0,996
NdBr <sub>3</sub>	1,8257	0,5275	0,997
YBr <sub>3</sub>	2,2958	0,5003	0,995
HoBr <sub>3</sub>	2,1859	0,5017	0,998
LuBr <sub>3</sub>	2,4073	0,4691	0,996
TbBr <sub>3</sub>	1,9795	0,4946	0,995
GdBr <sub>3</sub>	1,9423	0,5057	0,998
CeI <sub>3</sub>	4,5361	0,7163	0,997
CdI <sub>3</sub>	4,6478	0,7174	0,977
TbI <sub>3</sub>	4,1986	0,6696	0,995
DyI <sub>3</sub>	3,9795	0,6581	0,992
HoI <sub>3</sub>	5,1057	0,7476	0,990
ErI <sub>3</sub>	4,5710	0,6934	0,994
TmI <sub>3</sub>	5,0013	0,7150	0,997
PrI <sub>3</sub>	4,8944	0,7315	0,998
NdI <sub>3</sub>	4,7498	4,7498	0,997

## Выводы

В данной работе исследовалось ДНП бромидов и иодидов РЗЭ, и с помощью компьютерного эксперимента расширены границы температурных интервалов для значений ДНП. С помощью методов сравнительного расчета была найдена температурная зависимость давления пара в координатах  $\lg P - 1/T$  для бромидов и иодидов РЗЭ, а также 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 искомым галогенидов до 1600К 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. Карапетьянц М.Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств / АН СССР. – М.: Изд. Наука, 1965. – 403 с.

3. Кудрин Л.С., Бутман М.Ф., Моталов В.Б., Наконечный С.Н., Kramer K.W. Молекулярная и ионная сублимация поли- и монокристаллов  $\text{NdBr}_3$  // Ж.неорг. химии. – 2009. – Т.54. - №8. – С. 1245-1254.
4. Ляшенко С.Е., Супоницкий Ю.Л. Сравнительный анализ давления насыщенного пара фторидов и бромидов некоторых РЗЭ // Фундаментальные исследования. – 2013.- №10(ч. 5). – С. 1068-1072.
5. Махмадмуродов А., Дудчик Г.П., Поляченко О.Г. Давление насыщенного пара бромидов иттрия и гольмия // Ж.физ.хим. – 1975. – Т.49. - №8. – С. 2159.
6. Махмадмуродов А., Дудчик Г.П., Поляченко О.Г. Сборник – Химия и хим. технол.//Давление насыщенного пара бромидов иттрия и гольмия. – Вып.9. – Минск: Вышэйш. школа, 1975. – С.13-19.
7. Махмадмуродов А. Термодинамическое исследование трибромидов РЗЭ: Автореф. дис. канд. хим. наук. – Минск, 1976.– 15 с.
8. 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.
9. Brynetti V. and all. Исследование давления насыщенного пара хлорида, бромида и иодида диспрозия // J. Chem. Eng. Data. – 1999. – Vol. 44. – P. 509- 515.
10. Chikara Hirayama, James F. Rome, and Floyd E. Camp. Vapor pressures and thermodynamic properties of lanthanide triiodides //J. Chem. Eng. Data. – 1975. – Vol.20. - №1. – P.1-6.
11. Weigel F., Trinkl G. Определение давления пара  $\text{GdBr}_3$  тигельным методом Фишера// Z. Anorg. And Allg. Chem. – 1970. – Vol. 377. - №3. – P. 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.