

УДК 546.657'141: (546.05 + 543.57)

2012 г. Ю.В. Бендре, С.В. Зенцова, В.Ф. Горюшкин

Сибирский государственный индустриальный университет

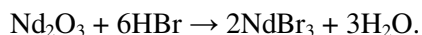
ТЕРМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ ПЛАВЛЕНИЯ БРОМИДА НЕОДИМА (III)

На кафедре общей и аналитической химии СибГИУ проводятся систематические исследования термических констант плавления галогенидов лантанидов с целью изучения периодичности изменения физико-химических свойств, полученных по единой методике, для однотипных соединений лантанидного ряда. Настоящее исследование посвящено определению термических констант плавления трибромида неодима (NdBr_3). В ряду трибромидов лантанидов NdBr_3 занимает особое место – на это вещество приходится кристаллический морфотропный переход, заключающийся в том, что гексагональная структура типа UCl_3 , свойственная трибромидам лантана, церия и празеодима, изменяется на ромбическую, типа PuBr_3 [1].

Оригинальные данные о температуре плавления трибромида неодима таковы: 955 К [2 – 4], 957 К [5]. Авторы работы [2] измерили калориметрическим методом энтальпию плавления: $\Delta_m H^\circ(\text{NdBr}_3) = 45,6$ кДж/моль.

Экспериментальная часть

Синтез. Принцип, положенный в основу разработанного нами способа получения безводного трибромида неодима, взят из работы [6]. Безводный NdBr_3 синтезировали в три стадии. На первой – получали кристаллогидрат $\text{NdBr}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Для этого оксид неодима марки НО-Е (п/я М-5998, партия № 494 от 15.12.89 г., ОСТ 48-197-81) помещали в фарфоровую чашку диам. 200 мм и растворяли в бромоводородной кислоте (ЧДА, ГОСТ 2062 – 77, п/я Г-4904):



Вещество растворилось с образованием прозрачного сиреневого раствора. Из раствора на водяной бане медленно, в течение трех суток, выпаривали избыток бромоводородной кислоты и воду. В результате получали твердый порошок темно-сиреневой окраски, который переносили из чашки в бюкс и ставили для хранения в сухой бокс. Порошок кристаллогидрата проверяли на растворимость: обра-

зовывался сиреневый раствор, который на глубоком черном фоне слегка опалесцировал.

На второй и третьей стадиях из кристаллогидрата $\text{NdBr}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ получали безводный, возогнанный бромид неодима (III). Для этого 10 – 15 г кристаллогидрата в боксе помещали в кварцевый реактор специальной формы, который имел на выходе секцию для накопления возогнанного вещества. Реактор одним концом (тем, где была соль) помещали в печь, а другим – соединяли с вакуумной системой. В течение первых суток при непрерывной откачке (при давлении $5 \cdot 10^{-1}$ Па) температуру вещества в реакторе повышали примерно до 370 К, в течение вторых – примерно до 450 К. На третьей сутки в течение 8 ч температуру увеличивали до 1150 К и выдерживали 3 ч. Затем печь выключали, реактор охлаждали вместе с печью, отпавляли и переносили в сухой бокс.

В боксе вакуумированный реактор разбивали в определенной его части, чтобы без потерь и без засорения осколками кварца извлечь вещество возгона – спекшийся, частично подплавленный сиреневый порошок, образовавшийся в накопителе реактора в результате конденсации пара. Собранное вещество возгона измельчали в ступке и помещали в пирексовые ампулы, которые вакуумировали для лучшего сохранения вещества.

Новизна разработанного способа по сравнению с приведенным в работе [6] состоит в том, что стадия контролируемой дегидратации кристаллогидрата $\text{NdBr}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в вакууме дополняется стадией возгонки вещества в вакууме, причем обе стадии (контролируемой дегидратации и возгонки) осуществляются последовательно в одном и том же реакторе, и после возгонки вещество не контактирует с атмосферным воздухом.

По описанной методике получали две порции кристаллогидрата (по 30 – 40 г), а из них – три порции (партии) безводной соли NdBr_3 . Выход безводной соли в каждом синтезе составлял 20 – 40 % от массы кристаллогидрата.

Химический анализ. Проанализировали пробу массой 0,9187 г (на 0,5 л H_2O) от третьей из четырех полученных партий вещества NdBr_3 . Неодим определяли комплексономет-

рически с трилоном Б, содержание брома находили гравиметрией, осаждением его в виде бромида серебра.

В полученном веществе найдено, %: $37,56 \pm 0,07$ Nd и $62,35 \pm 0,15$ Br; для вещества NdBr_3 вычислено содержание, %: $37,567$ Nd и $62,433$ Br; суммарное содержание элементов составило $99,91 \pm 0,16$ % ($P = 0,95$; $f = 4$); отношение количеств компонентов следующее: $\nu(\text{Br})/\nu(\text{Nd}) = 2,996 \pm 0,014$.

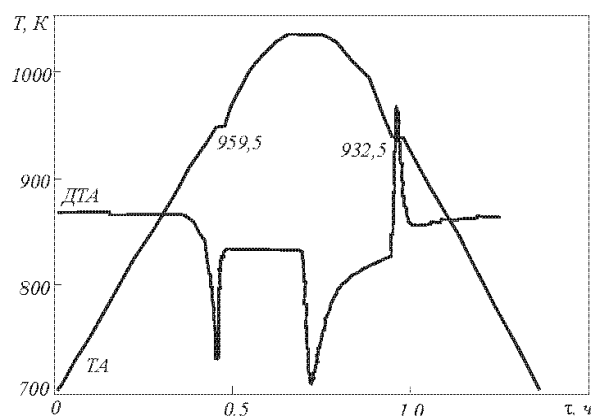
Результаты химического анализа подтверждают высокую чистоту и требуемую стехиометрию синтезированного бромида.

Дифференциально-термический анализ.

ДТА-измерения образцов бромида неодима проводили¹ на дериватографе системы Паулик, Паулик, Эрдей со скоростью нагревания и охлаждения 10 К/мин при чувствительности ДТА $1/5$. На спаи термопар устанавливали цилиндрические вакуумированные кварцевые сосуды (ампулы) объемом $1,2 - 1,4$ см³ с веществом NdBr_3 (образец) и оксидом Al_2O_3 (эталон). Для минимизации термического разложения вещества NdBr_3 в сосуды с образцами перед вакуумированием добавляли из пипетки по капле брома. Всего записывали девять ДТА-кривых, используя в образцах вещества трех параллельных синтезов (партий). Методика расшифровки кривых ДТА в количественном варианте, расчета температур и энтальпий превращений, способ калибровки прибора и градуировки термопары описаны в работах [7, 8]. Отметим только, что площади пиков измеряли с помощью программы AutoCAD 2006, осуществляя предварительное сканирование всех записанных на приборе ДТА-кривых, а затем обвод контуров пиков. Относительная ошибка при измерении площадей пиков составляла не более $0,15$ %.

Результаты и их обсуждение

На ДТА-кривых вещества NdBr_3 (см. рисунок) наблюдали только по одному эффекту при нагревании и охлаждении. Результаты измерения температур и энтальпий плавления образцов бромида неодима (III) приведены в таблице, анализ которой показывает, что NdBr_3 склонен к переохлаждению, поэтому температуру плавления определяли только по данным нагревания. Из обработки исключили значение $984,0$ К, которое находится за пределами области рассеяния. При расчете энтальпии плавления по такой же причине исключили значение $44,34$ кДж/моль (нагревание), однако дан-



Типичная ДТА-кривая образца бромида неодима (III)

ные нагревания и охлаждения обрабатывали совместно, так как они составляют одну область рассеяния. После статистического усреднения получено: $T_m(\text{NdBr}_3) = 959 \pm 2$ К ($P = 0,95$; $f = 7$); $\Delta_m H^\circ(\text{NdBr}_3) = 30 \pm 2$ кДж/моль ($P = 0,95$; $f = 16$).

Значение температуры плавления, полученное нами, подтверждает [5] в области доверительных интервалов, однако энтальпия плавления не совпадает с результатом калориметрического измерения [2]. Полученное нами значение ниже на 34 %. Вопрос о причинах несовпадения энтальпий фазовых переходов галогенидов лантанидов, определяемых нами методом количественного ДТА, с результатами калориметрических измерений [2] остается открытым.

В работе [2] калориметрией сбрасывания определены энтальпии фазовых переходов 23 галогенидов РЗЭ (III). Нами, к настоящему времени, измерения выполнены и результаты опубликованы для 29 тригалогенидов РЗЭ. И данные [2] по энтальпиям, и наши данные являются внутренне согласованными, что следует, например, из работы [9]. Отметим здесь, что особенностями наших экспериментов являются использование синтезированных самостоятельно высокочистых охарактеризованных веществ, проведение значительного числа параллельных ДТА-измерений как калибровочных, так и испытуемых образцов со статистической обработкой результатов, нагревание и охлаждение веществ в изготовленных по единым требованиям [7] вакуумированных кварцевых сосудов, добавление галогенов в сосуды ДТА для предотвращения термического разложения нагреваемых веществ.

По энтальпии и температуре плавления трибромида неодима рассчитывали энтропию плавления: $\Delta_m S^\circ(\text{NdBr}_3) = 31 \pm 2$ Дж/(моль·К).

¹ ДТА-кривые сняты инженером Г.М. Тираковым.

Результаты ДТА-измерений образцов NdBr_3

Номер ДТА-кривой*	Масса образца, г	Нагревание		Охлаждение	
		T_m , К	$\Delta_m H^\circ$, кДж/моль	T_m , К	$\Delta_m H^\circ$, кДж/моль
1-1-1	0,74520	959,5	35,8	930,3	33,3
1-1-2	0,74520	984,0	28,2	948,3	26,9
1-1-3	0,74520	955,1	25,2	918,9	22,8
2-1-1	1,08290	955,1	44,3	943,8	30,1
2-1-2	1,08290	959,5	31,0	937,1	28,8
2-1-3	1,08290	959,5	29,1	939,3	27,9
3-1-1	0,93005	959,5	29,3	932,5	33,0
3-1-2	0,93005	959,5	31,6	932,5	29,4
3-1-3	0,93005	961,8	34,9	934,8	30,0
		Средние значения			
		958,7	30,6	935,3	29,1

*Первая цифра в номере ДТА-кривой означает номер партии, вторая – номер образца из вещества данной партии, третья – какой по счету раз термически анализируется данный образец.

Выводы. Взаимодействием оксида неодима (III) с бромоводородной кислотой и дальнейшим обезвоживанием полученного кристаллогидрата $\text{NdBr}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в вакууме с заключительной возгонкой безводного бромида синтезированы образцы NdBr_3 . Проведена их идентификация методом химического анализа. Методом количественного ДТА, в условиях предотвращения термического разложения, для бромида неодима (III) определены температура и энтальпия плавления, а затем рассчитана энтропия плавления. Измеренная энтальпия плавления является альтернативой имеющимся литературным данным, а температура плавления практически совпадает с имеющимся значением [5].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Powder Diffraction File. Search Manual Alphabetical Listing. Inorganic, 1973. Publication SMA – 23. Published by the JOINT Committee on Powder Diffraction STANDARDS 1601 Park Lane, Swarthmore, Pennsylvania 19081 U.S.A.
2. D w o r k i n A.S., B r e d i g M.A. // High Temp. Sci. 1971. V. 3. № 1. P. 81 – 90.
3. S p e d d i n g F.H., D a a n e A.H. // Met. Rev. 1960. V. 5. № 19. P. 297 – 341.
4. Молодкин А.К., Стрекачинский А.Б., Дударева А.Г. // Журнал неорганической химии. 1978. Т. 23. № 8. С. 2256 – 2258.
5. С o x D.E., F o n g F.K. // J. of Cryst. Growth. 1973. V. 20. № 3. P. 233 – 238.
6. Б р а у н Д. Галогениды лантаноидов и актиноидов. – М.: Атомиздат, 1972. – 272 с.
7. Г о р ю ш к и н В.Ф., З а л ы м о в а С.А., П о ш е в н е в а А.И. // Журнал неорганической химии. 1990. Т. 35. № 12. С. 3081 – 3086.
8. Г о р ю ш к и н В.Ф., П о ш е в н е в а А.И., В и н о к у р о в а Н.Г. // Журнал неорганической химии. 1996. Т. 41. № 9. С. 1534 – 1536.
9. Г о р ю ш к и н В.Ф., К у л а г и н Н.М., К у л а г и н а Н.Г., К и с е л е в а Т.В. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2005. № 6. С. 3 – 7.

© 2012 г. Ю.В. Бендре, С.В. Зенцова,
В.Ф. Горюшкин
Поступила 12 мая 2012 г.