

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ГАЛОГЕНИДОВ ПОДГРУППЫ СКАНДИЯ

© 2021 г. Ю. Л. Супоницкий<sup>а</sup>, С. Е. Ляшенко<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup> *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

*\*e-mail: SvetlanaLiashenko@yandex.ru*

Поступила в редакцию 02.12.2019 г.

После доработки 23.05.2020 г.

Принята к публикации 10.06.2020 г.

Экспериментальные значения по давлению насыщенного пара ( $P_{\text{нас}}$ ) галогенидов подгруппы скандия систематизированы с целью анализа и прогнозирования неизученных  $P_{\text{нас}}$ . Для анализа были использованы методы сравнительного расчета, позволяющие графически сопоставлять искомые  $P_{\text{нас}}$  с базовыми величинами ( $P_{\text{нас}}$  для  $\text{CaF}_2$ ). С помощью метода наименьших квадратов получены обобщенные аналитические выражения вида  $\lg P - 1/T$  для всех галогенидов элементов подгруппы Sc и зависимости  $\lg P_{\text{иском}} - \lg P_{\text{CaF}_2}$  при разных значениях температуры. Линейные корреляции вида  $\lg P_{\text{иском}} - \lg P_{\text{CaF}_2}$  пригодны для корректной оценки неизвестных значений  $P_{\text{нас}}$  галогенидов подгруппы Sc. Особое положение скандия и фтора в подгруппах периодической системы Менделеева подтверждается значительным отличием свойств фторидов от близких значений для хлоридов, бромидов и иодидов. В работе показано, что свойства галогенидов скандия отличаются от близких между собой свойств соответствующих галогенидов лантана и иттрия, а свойства фторидов резко отличаются от свойств близких по своим значениям свойств хлоридов, бромидов и иодидов. Показана возможность оценки  $P_{\text{нас}}$  для соединений актиния и астатидов.

*Ключевые слова:* давление насыщенного пара, фториды, бромиды, скандий, иттрий, лантан, актиний, корреляции

**DOI:** 10.31857/S0044453721010283

К настоящему времени накоплены значительные объемы сведений по давлению насыщенного пара галогенидов подгруппы скандия и лантаноидов. Однако первые исследования, начатые еще в середине прошлого века, отличаются меньшей надежностью, так как имевшиеся в те годы методы и приборы не позволяли определять состав газовой фазы, что приводило к искажению результатов эксперимента. Качество синтезированных галогенидов, в частности некоторых иодидов, также не всегда удовлетворяло требованиям. Поэтому рассмотрение искомых свойств галогенидов подгруппы скандия с единой позиции представляется целесообразным. Единому подходу для анализа экспериментальных данных удовлетворяют методы сравнительного расчета физико-химических свойств, основанные на сопоставлении свойств искомых соединений (галогенидов) с надежными и специально отобранными базовыми соединениями. В результате рассмотрения литературных данных по давлению насыщенного пара в качестве базового соединения был выбран  $\text{CaF}_2$ . Методы сравнительного расчета позволяют также осуществлять прогноз неизвестных

свойств, например, значения давления пара в неизученном диапазоне температур.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подгруппа скандия включает четыре  $d$ -элемента: Sc, Y, La и стоящий особняком радиоактивный Ac. Давление пара для галогенидов Sc, Y и La экспериментально изучено в большей или меньшей степени в зависимости от вида галогена. Сведений о давлении пара для галогенидов актиния не обнаружено. Большинство экспериментальных исследований для галогенидов РЗЭ выполнено в относительно узком диапазоне температур, в пределах 200–300 град., в частности, из-за тугоплавкости многих соединений.

Известно, что зависимость  $\lg P - 1/T$ , где  $P$  – давление насыщенного пара ( $P_{\text{нас}}$ ), является практически линейной. Экспериментальные данные  $P_{\text{нас}}$  для искомых галогенидов Sc, Y и La, взятые из публикаций или рассчитанные из приведенных в публикациях уравнений [1–11], представлены в координатах  $\lg P - 1/T$  на рис. 1–3 и в виде уравнений:

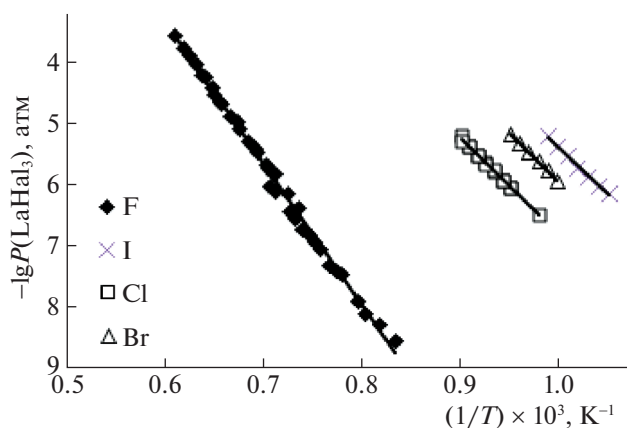


Рис. 1. Температурные зависимости давления насыщенного пара  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{LaBr}_3$  и  $\text{LaI}_3$ .

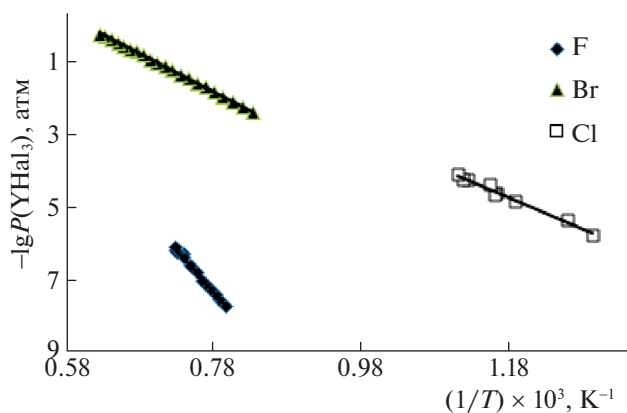


Рис. 2. Температурные зависимости давления насыщенного пара  $\text{YF}_3$ ,  $\text{YCl}_3$ ,  $\text{YBr}_3$ .

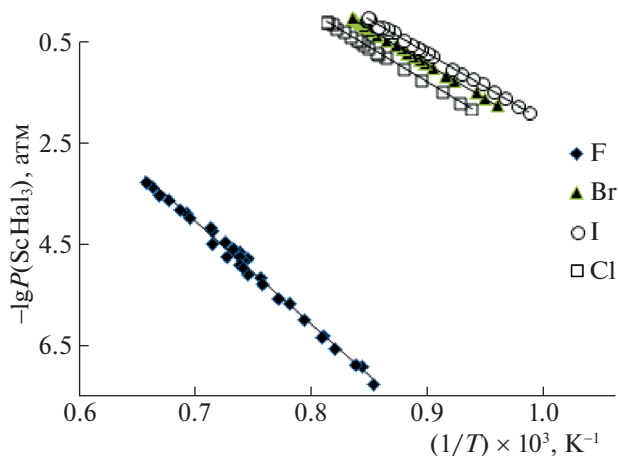


Рис. 3. Температурные зависимости давления насыщенного пара  $\text{ScF}_3$ ,  $\text{ScCl}_3$ ,  $\text{ScBr}_3$  и  $\text{ScI}_3$ .

$$\lg P(\text{LaF}_3) = (-23119 \pm 276.8)(1/T) + (10.51 \pm 0.20), \quad R^2 = 0.995, \\ \Delta T = 1200\text{--}1650 \text{ K},$$

$$\lg P(\text{LaCl}_3) = (-15791 \pm 267.2)(1/T) + (8.94 \pm 0.25), \quad R^2 = 0.996, \\ \Delta T = 1022\text{--}1110 \text{ K},$$

$$\lg P(\text{LaBr}_3) = (-15723 \pm 233.8)(1/T) + (9.75 \pm 0.23), \quad R^2 = 0.999, \\ \Delta T = 1002\text{--}1052 \text{ K},$$

$$\lg P(\text{LaI}_3) = (-15509 \pm 504.9)(1/T) + (10.08 \pm 0.51), \quad R^2 = 0.995, \\ \Delta T = 953\text{--}1012 \text{ K},$$

$$\lg P(\text{YF}_3) = (-23194 \pm 571.3)(1/T) + (10.80 \pm 0.43), \quad R^2 = 0.993, \\ \Delta T = 1256\text{--}1374 \text{ K},$$

$$\lg P(\text{YCl}_3) = (-86513 \pm 890.1)(1/T) + (5.542 \pm 1.04), \quad R^2 = 0.998, \\ \Delta T = 771\text{--}973 \text{ K},$$

$$\lg P(\text{YBr}_3) = (-10386 \pm 26.8)(1/T) + (6.33 \pm 0.02), \quad R^2 = 0.999, \\ \Delta T = 1200\text{--}1600 \text{ K},$$

$$\lg P(\text{ScF}_3) = (-20141 \pm 339.5)(1/T) + (10.092 \pm 0.25), \quad R^2 = 0.992, \\ \Delta T = 1172\text{--}1528 \text{ K},$$

$$\lg P(\text{ScCl}_3) = (-13742 \pm 115.7)(1/T) + (11.08 \pm 0.1), \quad R^2 = 0.999, \\ \Delta T = 1065\text{--}1228 \text{ K},$$

$$\lg P(\text{ScBr}_3) = (-13678 \pm 98.3)(1/T) + (11.38 \pm 0.09), \quad R^2 = 0.999, \\ \Delta T = 1042\text{--}1198 \text{ K},$$

$$\lg P(\text{ScI}_3) = (-13161 \pm 96.3)(1/T) + (11.11 \pm 0.09), \quad R^2 = 0.999, \\ \Delta T = 1012\text{--}1178 \text{ K}.$$

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные зависимости (рис. 1–3) образуют системы практически параллельных прямых независимо от РЗЭ, при этом свойства  $\text{LnF}_3$  значительно отличаются от свойств  $\text{LnCl}_3$ ,  $\text{LnBr}_3$  и  $\text{LnI}_3$  из-за большей электроотрицательности фтора. Очевидно также, что неизвестные значения для

$\text{LnAt}_3$  должны быть весьма близки значениям для  $\text{LnI}_3$ . При сопоставлении свойств  $\text{ScF}_3$ ,  $\text{YF}_3$  и  $\text{LaF}_3$  также наблюдается параллелизм зависимостей, причем свойства  $\text{LaF}_3$  и  $\text{YF}_3$  близки, а для фторида скандия значительно отличаются (рис. 4). Такая же особенность характерна и для других галогенидов и других свойств соединений скандия в ряду Sc, Y, La.

Для увеличения температурных диапазонов значений  $P_{\text{нас}}$  были использованы методы сравнительного расчета [12]. В соответствии с одним из методов сравнительного расчета для двух сходных веществ будет соблюдаться линейная корреляция одного свойства, а именно, давления насыщенного пара при изменении параметра условий, т.е. температуры. В качестве вещества сравнения (реперное вещество), близкого по свойствам к искомым галогенидам РЗЭ выбран  $\text{CaF}_2$ , давление насыщенного пара которого надежно изучено в широком интервале температур 1240–1669 К [13, 14]. На основании совместной статистической обработки экспериментальных значений  $P_{\text{нас}}$  для  $\text{CaF}_2$  методом наименьших квадратов получено следующее обобщенное уравнение:

$$\lg P = 8.169 - 2.089 \times 10^4 / T (\pm 0.007), (P - \text{атм}).$$

Полученные значения  $\lg P$  для  $\text{CaF}_2$  сопоставлены со значениями  $\lg P$  для искоемых фторидов Sc, Y, La и приведены в виде уравнений и на рис. 5:

$$\lg P(\text{LaF}_3) = 1.4704 + 1.1063 \lg P(\text{CaF}_2),$$

$$\lg P(\text{YF}_3) = 1.7259 + 1.1103 \lg P(\text{CaF}_2),$$

$$\lg P(\text{ScF}_3) = 2.2163 + 0.9641 \lg P(\text{CaF}_2),$$

$$\lg P_{\text{атм}}(\text{LnBr}_3)_{1000\text{K}} = -12.814 r_{\text{иона}} \times 100 + 9.1567, \quad R^2 = 0.997,$$

$$\lg P_{\text{атм}}(\text{LnF}_3)_{1000\text{K}} = -9.2949 r_{\text{иона}} \times 100 - 2.0793, \quad R^2 = 0.842.$$

Аналогичные результаты получаются и при сопоставлении  $P_{\text{нас}}$  хлоридов, бромидов и иодидов с  $P_{\text{нас}}$  для  $\text{CaF}_2$ .

При сопоставлении давления насыщенного пара галогенидов с радиусом иона элементов подгруппы скандия получается приближенная линейная корреляция (рис. 6, 7), позволяющая оценивать давление насыщенного пара галогенидов актиния.

Таким образом, на основе методов сравнительного расчета получены линейные соотношения между значениями давлений насыщенного пара галогенидов подгруппы скандия и значениями давления насыщенного пара фторида кальция, что расширяет температурные диапазоны сведений об искомых  $P_{\text{нас}}$ . Показана принципно-

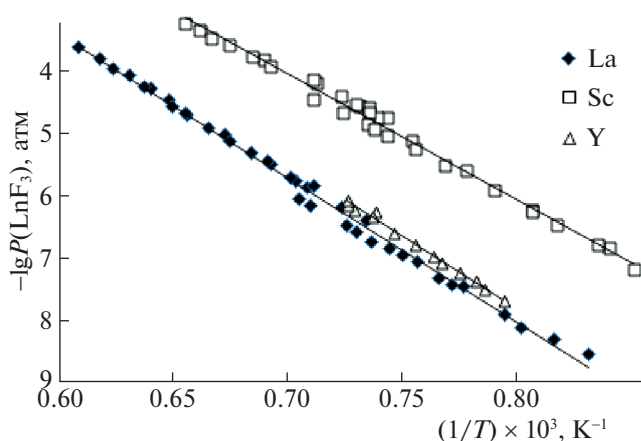


Рис. 4. Температурные зависимости давления насыщенного пара  $\text{ScF}_3$ ,  $\text{YF}_3$  и  $\text{LaF}_3$ .

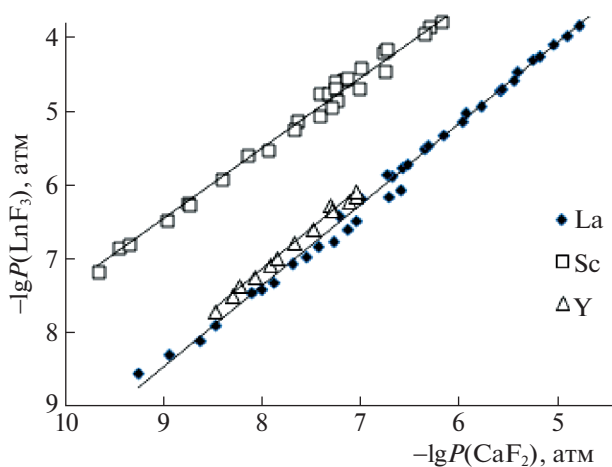


Рис. 5. Взаимосвязь давления насыщенного пара  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{ScF}_3$ ,  $\text{YF}_3$  с  $\lg P \text{CaF}_2$ .

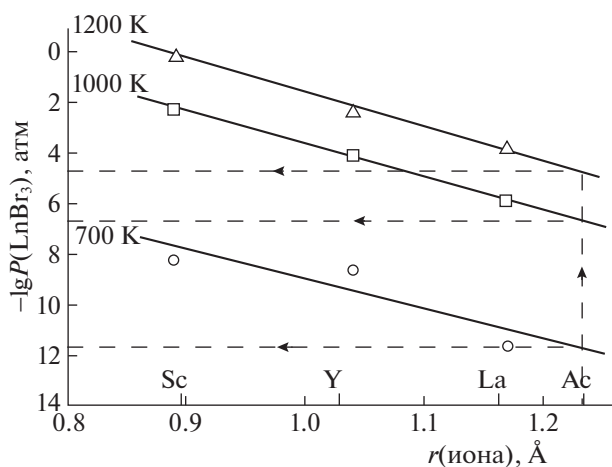


Рис. 6. Зависимости  $\lg P(\text{LnBr}_3)$  от  $r$  (иона) в ряду Sc, Y, La, Ac при разных температурах.

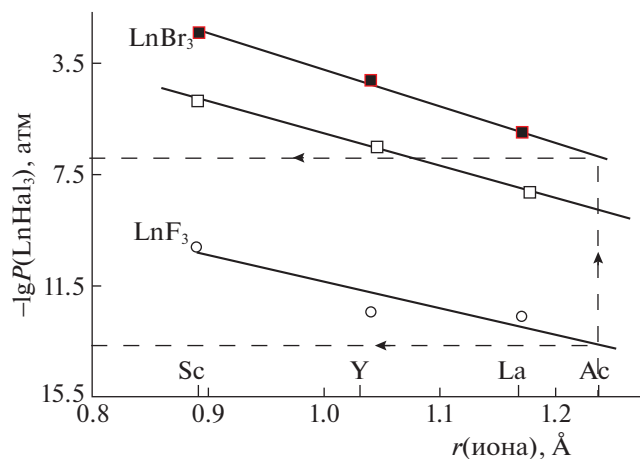


Рис. 7. Зависимости давления насыщенного пара фторидов и бромидов при 1000 К от ионного радиуса элемента подгруппы скандия.

альная возможность оценки неизвестных значений  $P_{\text{нас}}$  для галогенидов актиния.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mar R.W., Searcy A.W. // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. № 4. P. 888.
2. Kent R.A., Zmbov K.E., Kanan A.S. et al. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1966. V. 28. № 6–7. P. 1419.
3. Дудчик Г.П., Махмадмуродов А., Поляченко О.Г. // Химия и хим. технология. Вып. 9. Минск: Высш. школа, 1975. С. 13.
4. Дудчик Г.П., Махмадмуродов А., Поляченко О.Г. // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 8. С. 2159.
5. Пашилкин А.С., Дробот Д.В., Шевцова З.Н., Коршунов Б.Г. // Журн. неорганической химии. 1962. Т. 7. № 12. С. 2811.
6. Petzel T. // Z. Anorg. And Allg. Chem. 1973. V. 395. № 1. P. 1.
7. Махмадмуродов А. Термодинамическое исследование трибромидов РЗЭ: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Минск: 1976. 15 с.
8. Махмадмуродов А., Темурова Н., Шарипов А. // Изв. АН Тадж. ССР, Отд-ние физ. мат., хим. и геолог. 1989. № 1. С. 39.
9. Погребной А.М. Молекулярные и ионные ассоциаты в парах над хлоридами РЗЭ. Автореф. ... к.х.н. Иваново: 2004. 16 с.
10. Shimazaki E., Niwa K. // Z. anorg. allg. Chem. 1962. V.314. P. 21.
11. Fischer W., Gewehr R., Wingchen H. // Z. anorg. allg. Chem. 1939. V. 242. № 2. P. 161.
12. Карапетьянц М.Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М.: Наука, 1965. 403 с.
13. Gary B.D., Green J.W., Bautista R.G., Margrave J.L. // J. Phys. Chem. 1967. V. 67. № 4. P. 877.
14. Shulz D.A., Searcy A.W. // J. Phys. Chem. 1967. V. 67. № 1. P. 103.