

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ СИСТЕМ «СВИНЕЦ – ЛАНТАНОИДЫ», БОГАТЫХ СВИНЦОМ

Ф.К. Ходжаев¹, Б.Б. Эшов², А.Б. Бадалов¹

¹ Таджикский технический университет им. академика М.С. Осими, г. Душанбе, Республика Таджикистан,

² Государственное научно-производственное и экспериментальное учреждение АН Республики Таджикистан, г. Душанбе, Республика Таджикистан

Проведён системный анализ термодинамических характеристик – температуры и энтальпии плавления интерметаллидов (ИМ) систем Pb–Ln, богатых свинцом, составов Pb₃Ln, Pb₂Ln и Pb₄Ln₃. Показано неполное или отсутствие сведений об этих характеристиках для ИМ всего ряда лантаноидов. В качестве основного метода определения и/или уточнения термодинамических характеристик ИМ применён полуэмпирический метод, разработанный Н.С. Полуэктовым с сотрудниками. Метод учитывает влияние числа 4f-электронов, спин- и орбитальных моментов движения в атомах лантаноидов, определены и/или уточнены температура и энтальпия плавления интерметаллидов указанных составов. Полуэмпирическими методами разностей В.А. Киреева и М.Х. Карапетьянца определены и/или уточнены отсутствующие в литературе сведения для ИМ лантана, гадолиния и лютеция. Данные для ИМ этих лантаноидов являются опорными для расчёта по основному методу. Определённые величины температуры плавления ИМ позволили рассчитать энтальпии плавления ИМ по известной формуле.

Полученные наиболее полные сведения о температуре и энтальпии плавления ИМ составов Pb₃Ln, Pb₂Ln и Pb₄Ln₃ позволили установить, что закономерности изменения этих характеристик ИМ в зависимости от природы лантаноидов имеют сложный характер, с проявлением тетрад-эффекта, и чётко делятся на соответствующие подгруппы – цериевую и иттриевую. Эти закономерности внутри подгрупп лантаноидов проявляются по-разному, в зависимости от природы лантаноидов и тех факторов, которые учитываются при обработке данных по основному полуэмпирическому методу. Свойства ИМ европия и иттербия выпадают из общей закономерности, обусловленным заполнением их 4f-орбиталей электронами наполовину или полностью.

В целом с ростом порядкового номера лантаноидов наблюдается симбатное увеличение температуры и энтальпии плавления в ряду сходных ИМ состава Pb₄Ln₃ и понижение этих характеристик для составов Pb₃Ln и Pb₂Ln.

Ключевые слова: интерметаллиды Pb–Ln, богатые свинцом; температура и энтальпия плавления; системный анализ; закономерности изменения; природа лантаноидов; тетрад-эффект.

Введение

Достоверные сведения о термодинамических характеристиках сплавов многокомпонентных систем позволяют установить закономерности их изменения в пределах сходных систем, разработать рациональные способы и определить оптимальные условия получения материалов с заранее заданными свойствами.

Результаты многочисленных исследований диаграммы состояния, которые обобщены в работе [1], показывают, что в системе Pb–Ln (где Ln – лантаноиды) образуются интерме-

таллиды (ИМ) составов Pb₃Ln, Pb₂Ln, Pb₄Ln₃, PbLn, Pb₁₀Ln₁₁, Pb₄Ln₅, Pb₃Ln₅, PbLn₂ и PbLn₃. Анализ имеющихся в литературе значений важной прикладной характеристики – температуры плавления этих ИМ – являются неполными, отрывочными для сходных ИМ, а имеющиеся заметно отличаются между собой [2–4]. Сведения об энтальпии плавления ИМ исследуемых систем вовсе отсутствуют.

В данной работе приведены результаты системного анализа определённых и/или уточнённых значений важных научно-прикладных

характеристик – температуры и энтальпии плавления интерметаллидов систем Pb–Ln, богатых свинцом, составов Pb₄Ln₃, Pb₂Ln и Pb₃Ln.

Методы исследования

В качестве основного метода определения и/или уточнения величины температуры и энтальпии плавления ИМ указанных составов и установления закономерности их изменения в зависимости от природы лантаноидов применен известный полуэмпирический метод, разработанный Н.С. Полуэктовым с сотрудниками [5, 6] (Расчет-1). Расчет произведен по следующему корреляционному уравнению

$$A_{\text{Pb}_x\text{Ln}_y} = A_{\text{Pb}_x\text{La}_y} + \alpha N_f + \beta S + \gamma' S_{(\text{Ce-Eu})} (\gamma'' L_{(\text{Tb-Yb})}). \quad (1)$$

Коэффициенты уравнения (1) учитывают влияние: α – 4f-электронов, β и γ – спин (S) и орбитальных (L) моментов движения атомов и ионов лантаноидов на определяемую величину (A) – температуры плавления ($T_{\text{пл}}$) и энтальпии плавления интерметаллидов ($\Delta H_{\text{пл}}^0$). Коэффициенты относятся: γ' – к лантаноидам цериевой подгруппы, а γ'' – к металлам иттриевой подгруппы. Метод применён нами для расчёта термодинамических характеристик гидридных соединений лантаноидов [7, 8]. Значения коэффициентов уравнения (1) (табл. 1) позволяют установить долевое участие каждого компонента уравнения на величины определяемой характеристики ИМ.

Отсутствующие в литературе значения температуры и энтальпии плавления указанных составов ИМ для лантана (La), гадолиния (Gd) и лютеция (Lu) определены методами сравнительного расчёта М.Х. Карапетьянца [9] и разностей В.А. Киреева [10]. Эти данные являются базисными для проведения систем-

ного анализа искомым характеристик ИМ других лантаноидов и установления закономерности их изменения.

Определённые и/или уточнённые значения температуры плавления по вышеотмеченным полуэмпирическим методам позволили рассчитать (Расчет-2) энтальпию плавления ИМ по уравнению, приведённому в работах [11, 12],

$$\Delta H_{\text{пл}}^0, \text{Pb}_x\text{Ln}_y = T_{\text{пл}}^{\text{ИМ}} \times \left(n \Delta H_{\text{пл}}^{\text{Ln}} / T_{\text{пл}}^{\text{Ln}} + m \Delta H_{\text{пл}}^{\text{Pb}} / T_{\text{пл}}^{\text{Pb}} \right) / (n + m). \quad (2)$$

Результаты исследования и их обсуждение

Полученные наиболее полные сведения по температуре и энтальпии плавления интерметаллидов изученных составов приведены в табл. 2.

Из данных табл. 2 можно заметить хорошее совпадение имеющихся литературных и расчётных значений температуры плавления ИМ, за исключением Pb₂Sm, Pb₂Lu и Pb₃Ce. Значения энтальпии плавления ИМ по двум полуэмпирическим методам (Расчет-1) и (Расчет-2) хорошо согласуются между собой. Это свидетельствует о правомочности применяемых полуэмпирических методов и достоверности полученных величин.

Из рис. 1 и 2 видно, что графики зависимости изменения температуры и энтальпии плавления интерметаллидов сходного состава делятся по подгруппам лантаноидов – цериевой и иттриевой. В каждой подгруппе эти закономерности проявляются по-разному. Отклонение характеристики ИМ европия и иттербия от общих закономерностей обусловлено частичным и полным заполнением электронами 4f-орбиталей атомов этих элементов.

Таблица 1

Значения коэффициентов корреляционного уравнения (1)

ИМ	Параметр	α	β	γ'	γ''
Pb ₃ Ln	$\Delta H_{\text{пл}}^0$	-134,36	7,01	87,41	-64,36
	$T_{\text{пл}}$, К	-17,36	0,15	21,78	-7,36
Pb ₂ Ln	$\Delta H_{\text{пл}}^0$	-65,57	-96,00	-100,78	-56,31
	$T_{\text{пл}}$, К	-9,57	-12,00	2,34	-7,66
Pb ₄ Ln ₃	$\Delta H_{\text{пл}}^0$	45,00	-8,29	-120,70	26,87
	$T_{\text{пл}}$, К	2,57	1,15	4,63	0

Таблица 2

Температура и энтальпия плавления интерметаллидов

Pb ₄ Ln ₃			Pb ₂ Ln			Pb ₃ Ln			ИМ
$\Delta H_{пл}^0$, Дж/моль-атомов	$T_{пл}$, К		$\Delta H_{пл}^0$, Дж/моль-атомов	$T_{пл}$, К		$\Delta H_{пл}^0$, Дж/моль-атомов	$T_{пл}$, К		
Расчёт 1	Литература	Расчёт 1	Расчёт 1	Литература	Расчёт 1	Расчёт 1	Литература	Расчёт 1	Ln
12231	–	1421	11779	–	1392	11361	1363	1363	La
11954	–	1441	11298	–	1374	11358	1443	1394	Ce
11754	1453	1453	10982	1363	1363	11402	1393	1420	Pr
11674	–	1461	10768	–	1350	11359	–	1424	Nd
11715	–	1464	10654	–	1334	11228	–	1407	Pm
11877	12156	1462	10642	988	1316	11009	1313	1368	Sm
11354	11367	1318	9813	–	1162	9018	1061	1082	Eu
12517	12517	1433	10984	1283	1283	10445	1242	1242	Gd
12692	12803	1448	10732	–	1247	9980	–	1185	Tb
12795	12782	1450	10601	1228	1228	9713	1153	1153	Dy
12871	12761	1452	10528	–	1217	9511	–	1128	Ho
12920	12853	1454	10510	–	1213	9373	–	1111	Er
12946	12917	1456	10549	–	1217	9300	–	1101	Tm
10651	10637	1306	8868	–	1098	8202	1015	1010	Yb
12861	12861	1457	10861	843	1258	9480	–	1120	Lu

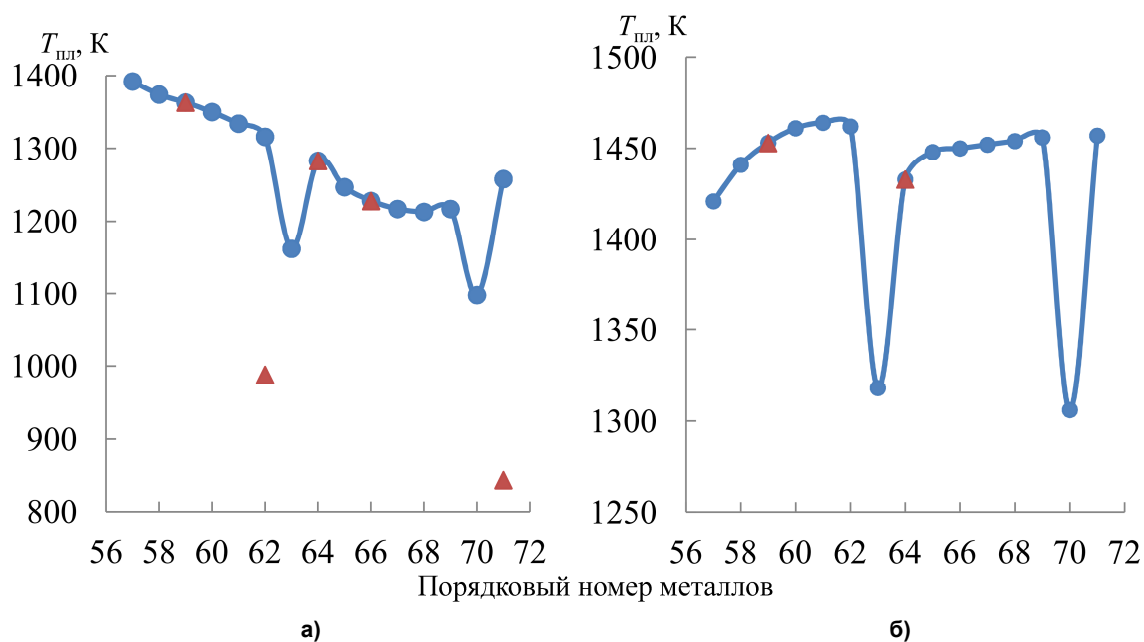


Рис. 1. Зависимости изменения температуры плавления ИМ составов Pb_2Ln (а) и Pb_4Ln_3 (б) от порядкового номера Ln: \blacktriangle – литература; \bullet – расчёт

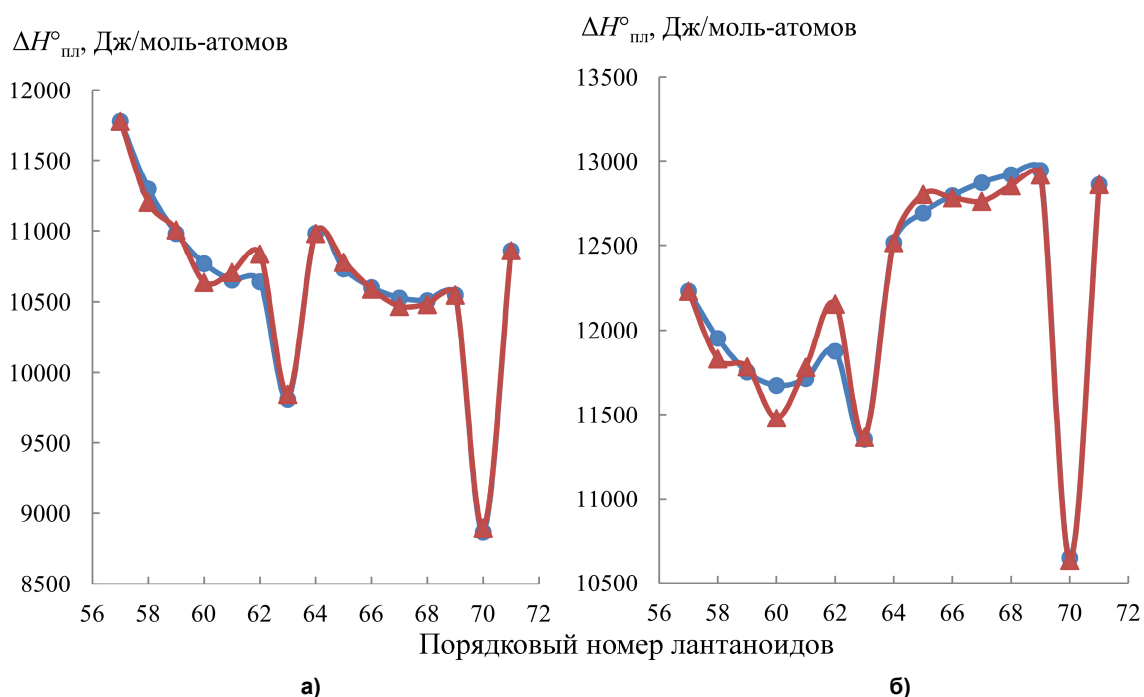


Рис. 2. Кривые зависимости изменения энтальпии плавления ИМ составов Pb_2Ln (а) и Pb_4Ln_3 (б) от природы лантаноидов

Заключение

Полученные наиболее полные сведения о температуре и энтальпии плавления интерметаллидов систем Pb–Ln, богатых свинцом, составов Pb_3Ln , Pb_2Ln и Pb_4Ln_3 позволили установить закономерности изменения этих характеристик ИМ в зависимости от природы лантаноидов.

Установлено, что закономерности изменения температуры и энтальпии плавления ИМ от природы лантаноидов имеют сложный характер с проявлением известного тетрад-эффекта, обнаруженного для других соединений лантаноидов [5–8]. Закономерности изменения изученных свойств ИМ сходного состава отличаются в каждой подгруппе лантаноид-

дов в зависимости от влияния компонентов, приведённых в корреляционном уравнении (1). Установлено отклонение термохимических характеристик интерметаллидов европия и иттербия от общих закономерностей, обусловленное их электронным строением.

В ряду сходных ИМ составов Pb_3Ln и Pb_2Ln наблюдается уменьшение величины температуры плавления и энтальпии плавления, для ИМ Pb_4Ln_3 наблюдается симбатное возрастание значений этих характеристик с ростом порядкового номера лантаноидов.

Полученные сведения о термохимических свойствах интерметаллидов систем $Pb-Ln$ пополнят банк термодинамических характеристик химических соединений. Они являются фундаментальной основой для получения материалов с «запрограммированными» свойствами прикладного значения.

Литература

1. Диаграммы состояния двойных металлических систем / под ред. акад. РАН Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996, 1997, 2001. – Т. 1–3. – 992, 1024, 1320 с.
2. Cox, J.D. CODATA Key Values for Thermodynamics / J.D. Cox, D.D. Wagman, V.A. Medvedev. – New York: Hemisphere Publishing corp., 1989.
3. Термические константы веществ: справ. изд.: в 10 вып. / под ред. В.П. Глушко. – М.: АН СССР, ВНИТИ, 1982.
4. Лебедев, В.А. Термохимия сплавов редкоземельных и актиноидных элементов: справ. изд. / В.А. Лебедев, В.И. Кобер, Л.Ф. Ямицков. – Челябинск: Металлургия, Челябинское отделение, 1989. – 336 с.
5. Корреляционный анализ в физико-химии соединений трехвалентных ионов лантаноидов / Н.С. Полуэктов, С.Б. Мешкова, Ю.В. Коровин, И.И. Оксиденко // Докл. АН СССР. – 1982. – Т. 266, № 5. – С. 1157–1160.
6. Гадолиниевый излом в ряду трехвалентных лантаноидов / З.Б. Мешков, Н.С. Полуэктов, З.М. Топилова, М.М. Данилкович // Координационная химия. – 1986. – Т. 12, вып. 4. – С. 481–484.
7. Мирсаидов, У.М. Энергия кристаллической решетки комплексных борогидридов лантаноидов / У.М. Мирсаидов, А.Б. Бадалов, Д.Х. Насруллоева // Докл. АН РТ. – 2011. – Т. 54, № 3. – С. 216–221.
8. Thermal stability and thermodynamic properties of tris tetrahydrofuranates lanthanide boro-hydrides / A.B. Badalov, B.A. Gafurov, I.U. Mirsaidov, I. Hakerov // Inter. J. of Hydrogen Energy. – 2011. – Vol. 36, iss. 1. – P. 1217–1219.
9. Карапетьянц, М.Х. Методы сравнительного расчёта физико-химических свойств / М.Х. Карапетьянц. – М.: Наука, 1963. – 403 с.
10. Киреев, В.А. Методы практических расчётов в термодинамике химических реакций / В.А. Киреев. – М.: Химия, 1975. – 536 с.
11. Баянов А.П., Славкина В.И. // Материалы конференции, посвященной 100-летию Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. – Новокузнецк, 1969. – С. 25–39.
12. Баянов, А.П. Расчет энтальпии образования соединений редкоземельных элементов на основе кристаллохимических характеристик / А.П. Баянов // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1973. – Т. 9, № 6. – С. 959–963.

Ходжаев Фируз Камолович, старший научный сотрудник отдела докторантуры PhD и аспирантуры, Таджикский технический университет им. академика М.С. Осими, г. Душанбе, Республика Таджикистан; firuz1083@mail.ru.

Эшов Бахтиер Бадалович, д-р техн. наук, директор, Государственное научно-производственное и экспериментальное учреждение АН Республики Таджикистан, г. Душанбе, Республика Таджикистан; ishov1967@mail.ru.

Бадалов Абдулхайр, д-р хим. наук, профессор кафедры общей и неорганической химии, Таджикский технический университет им. академика М.С. Осими, г. Душанбе, Республика Таджикистан; badalovab@mail.ru.

Поступила в редакцию 13 июня 2017 г.

REGULARITY OF CHANGING OF THE THERMOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF LEAD-RICH INTERMETALLIDES IN LEAD – LANTHANIDE SYSTEMS

F.K. Khojaev¹, firuz1083@mail.ru,
B.B. Eshov², ishov1967@mail.ru,
A.B. Badalov¹, badalovab@mail.ru

¹ Tajik Technical University named after acad. M. Osimi, Dushanbe, Republic of Tajikistan,

² State Scientific Production and Experimental Establishment of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan, Dushanbe, Republic of Tajikistan

System analysis of thermochemical characteristics, viz. temperature and enthalpy of melting of intermetallides (IM) of lead-rich Pb-Ln systems, Pb₃Ln, Pb₂Ln and Pb₄Ln₃ compositions was carried out. It is shown the incomplete or lacking information about these characteristics for the IM of the whole series of lanthanides. The Poluektov semiempirical method was used as the main method for determining and/or refining of the thermochemical characteristics of IM. The method takes into account the influence of the number of 4f electrons, spins and orbital moments of motion in the lanthanide atoms, and the temperature and enthalpy of melting of the intermetallides of the indicated compositions are determined and/or refined. By Kireeva and Karapetyants semiempirical methods of difference, information for lanthanum IM, gadolinium and lutetium, that missed in the literature is determined and/or refined. The data for the IM of these lanthanides are basic for calculation by the basic method. Certain values of the melting temperature of IM allowed to calculate the enthalpy of melting of IM by the well-known formula.

The most complete information on the temperature and enthalpy of melting of the IM compositions Pb₃Ln, Pb₂Ln and Pb₄Ln₃ allowed us to establish that the regularities of changes in these characteristics of IM are depending on the nature of the lanthanides. These regularities have complex nature with the manifestation of the “notebook-effect”, and are clearly divided into the corresponding subgroups, cerium and yttrium. These regularities within the subgroups of the lanthanide manifest themselves differently, depending on the nature of the lanthanides and those factors that are taken into account in processing of the data by the basic semiempirical method. The properties of europium and ytterbium IM fall out from the general regularity, due to the filling of their 4f orbitals with electrons half or completely.

In general, as the number of lanthanides increases, the temperature and melting enthalpy increase in a series of similar IM compositions of Pb₄Ln₃ and decrease in these characteristics for the Pb₃Ln and Pb₂Ln compositions are observed.

Keywords: lead-rich Pb–Ln intermetallics; melting temperature and enthalpy; system analysis; patterns of change; nature of lanthanides; notebook effect.

References

1. *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskih sistem* [Phase Diagrams of Binary Metal Systems]. Vol. 1–3. N.P.Lyakishchev, Ed. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1996–2001.
2. Cox J.D., Wagman D.D., Medvedov V.A. *CODATA Key Values for Thermodynamics*. New York, Hemisphere Publishing Corp., 1989.
3. *Termicheskie konstanty veshchestv* [Thermal Constants of Substances]. Vol. 1–10. V.P.Glushko, Ed. Moscow, VINITI Publ., 1982.
4. Lebedev V.A., Kober V.I., Yamshchikov L.F. *Termokhimiya splyavov redkozemel'nykh i aktinoidnykh elementov* [Thermochemistry of Alloys of Rare Earth and Actinoid Elements]. Chelyabinsk, Metallurgiya Publ. (Chelyabinsk Branch), 1989. 336 p.
5. Poluektov N.S., Meshkova S.B., Korovin Yu.V., Oksinenko I.I. [Correlation Analysis in Physical Chemistry of Trivalent Lanthanoid Compounds]. *Doklady AN SSSR*, 1982, vol. 266, no. 5, pp. 1157–1160. (in Russ.)

6. Meshkov Z.B., Poluektov N.S., Topilova Z.M., Danilkovich M.M. [Gadolinium Kink in the Row of Trivalent Lanthanoides]. *Koordinatsionnaya khimiya*, 1986, vol. 12, no. 4, pp. 481–484. (in Russ.)
7. Mirsaidov U.M., Badalov A.B., Nasrulloeva D.Kh. [Crystal Lattice Energy of Complex Borohydrides of Lanthanoides]. *Doklady AN RT*, 2011, vol. 54, no. 3, pp. 216–221.
8. Badalov A.B., Gafurov B.A., Mirsaidov I.U., Hakerov I. Thermal Stability and Thermodynamic Properties of Tristetrahydrofuranates Lanthanide Borohydrides. *Int. J. of Hydrogen Energy*, 2011, vol. 36, no. 1, pp. 1217–1219. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.06.135
9. Karapet'yants M.Kh. *Metody sravnitel'nogo rascheta fiziko-khimicheskikh svoystv* [Methods of Comparative Calculation of Physico-Chemical Properties]. Moscow, Nauka Publ., 1963. 403 p.
10. Kireev V.A. *Metody prakticheskikh raschetov v termodinamike khimicheskikh reaktsiy* [Methods of Practical Calculation in Thermodynamics of Chemical Reactions]. Moscow, Khimiya Publ., 1975. 536 p.
11. Bayanov A.P., Slavkina V.I. In: *Materialy konferentsii, posvyashchennoy 100-letiyu Vsesoyuznogo khimicheskogo obshchestva imeni D.I. Mendeleeva* [Proceedings of the Conference Devoted to Centennial of the Mendeleev All-Union Chemical Society]. Novokuznetsk, 1969, p. 25–39. (in Russ.)
12. Bayanov A.P. [Calculation of Formation Enthalpy of Compounds of Rare Earth Elements Based on Crystal Chemistry Characteristics]. *Izvestiya AN SSSR. Neorganicheskie materialy*, 1973, vol. 9, no. 6, pp. 959–963. (in Russ.)

Received 13 June 2017

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Ходжаев, Ф.К. Закономерности изменения термохимических характеристик интерметаллидов систем «свинец – лантаноиды», богатых свинцом / Ф.К. Ходжаев, Б.Б. Эшов, А.Б. Бадалов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2017. – Т. 17, № 3. – С. 21–27. DOI: 10.14529/met170303

FOR CITATION

Khojaev F.K., Eshov B.B., Badalov A.B. Regularity of Changing of the Thermochemical Characteristics of Lead-Rich Intermetallides in Lead – Lanthanide Systems. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2017, vol. 17, no. 3, pp. 21–27. (in Russ.) DOI: 10.14529/met170303
