

М.А.БАДАЛОВА, М.Н.АБДУСАЛЯМОВА\*, М.ЧАМАНОВА, Э.С.ДОДХОЕВ,  
А.БАДАЛОВ

## СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ ТЕМПЕРАТУРЫ И ЭНТАЛЬПИИ ПЛАВЛЕНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ СИСТЕМ СУРЬМА - ЛАНТАНОИДЫ СОСТАВОВ $SbLn$ , $Sb_2Ln$

Таджикский технический университет им. академика М.С. Осими,  
Институт химии им. В.И.Никитина АН Республики Таджикистан  
[badalovab@mail.ru](mailto:badalovab@mail.ru)

Установление закономерности в изменениях свойств сплавов, необходимых для практического применения, возможно при наличии достоверных сведений о характеристиках отдельных компонентов систем и их роли в коллективных взаимодействиях. Такие исследования приобретают особое фундаментально - прикладное значение для сплавов с участием лантаноидов (Ln) и их соединений, которые широко применяются в различных областях современной техники и технологии.

Анализ, приведённых в литературе многочисленных сведений по термическим и термодинамическим характеристикам сплавов металлических систем сурьма - лантаноиды ( $Sb-Ln$ ), в частности температура и энтальпия плавления, показывает их существенное отличие между собой [1-11].

Настоящая работа посвящена определению и/или уточнению температуры и энтальпии плавления интерметаллических соединений (ИМ) систем  $Sb-Ln$  составов  $SbLn$ ,  $Sb_2Ln$ , установлению закономерности их изменения в пределах всего ряда лантаноидов.

Энтальпия плавления ИМ ( $\Delta H^0_{пл,T}$ , Дж/моль) рассчитаны по формуле

$$\Delta H^0_{пл,T} Sb_xLn_y = T_{пл}^{ИМ} (n\Delta H^0_{пл, Ln} / T_{пл, Ln} + m\Delta H^0_{пл, Me} / T_{пл, Me}) / (n+m),$$

приведённой в работе [12] (Расчет-1).

В качестве основного метода расчета для определения величины температуры и энтальпии плавления ИМ указанных составов и установления закономерности их изменения в зависимости от природы лантаноидов применен полуэмпирический метод, приведенный в работах [13,14] (Расчет-2). Расчет произведен по следующему корреляционному уравнению

$$A_{Sb_xLn_y} = A_{Sb_xLay} + \alpha N_f + \beta S + \gamma S_{(Ce-Eu)} (\gamma'' L_{(Tb-Yb)})$$

Коэффициенты  $\alpha$  – учитывает влияние 4f – электронов,  $\beta$ - и  $\gamma$  – влияние спин (S) – орбитальных (L) – моментов движения атомов и ионов лантаноидов на определяемую величину (A) – температура плавления (T пл., К) и энтальпия плавления интерметаллидов ( $\Delta H^0_{пл, Sb_xLn_y}$ , Дж/моль). Коэффициенты относятся:  $\gamma'$  - к лантаноидам цериевой подгруппы,  $\gamma''$  – к металлам иттриевой подгруппы. Данный метод был успешно применено для расчета

термодинамических характеристик других соединений лантаноидов [15,16]. Рассчитанные значения коэффициентов корреляционного уравнения приведены в таблице 1. По значениям этих коэффициентов можно установить долевого участия каждого компонента уравнения на общую определяемую характеристику ИМ.

Полученные, таким образом наиболее полные сведения по температуре и энтальпии плавления интерметаллидов составов  $SbLn$  и  $Sb_2Ln$  приведены в таблицах 2 и 3, соответственно.

Таблица 1- Значения коэффициентов корреляционного уравнения

Характеристика	SbLn				Sb <sub>2</sub> Ln			
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma'$	$\gamma''$	A	B	$\gamma'$	$\gamma''$
$\Delta H_{пл.}^0$	737,1	1180,3	48,4	-38,2	-233,6	-1264,3	1098,8	-530,5
T пл., К	7,14	0	5,82	-8,65	-12,9	-17,14	-62,81	-4,93

Таблица 2 - Величины температуры и энтальпии плавления интерметаллида  $SbLn$

La			Ce			Pr			Nd			Pm			Sm			Eu					
T <sub>пл., К</sub>	$\Delta H_{Т}^0$		T <sub>пл., К</sub>	$\Delta H_{Т}^0$		T <sub>пл., К</sub>	$\Delta H_{Т}^0$		T <sub>пл., К</sub>	$\Delta H_{Т}^0$		T <sub>пл., К</sub>	$\Delta H_{Т}^0$		T <sub>пл., К</sub>	$\Delta H_{Т}^0$		T <sub>пл., К</sub>	$\Delta H_{Т}^0$				
	P-1	P-2		P-1	P-2		P-1	P-2		P-1	P-2		P-1	P-2		P-1	P-2		P-1	P-2			
993	29900	29900	2041	-	29515	2070	30110	29219	2088	29690	29141	2095	-	29281	2091	28100	29639	1836	-	25540			
Gd			Tb			Dy			Ho			Er			Tm			Yb			Lu		
T <sub>пл., К</sub>	$\Delta H_{Т}^0$		T <sub>пл., К</sub>	$\Delta H_{Т}^0$		T <sub>пл., К</sub>	$\Delta H_{Т}^0$		T <sub>пл., К</sub>	$\Delta H_{Т}^0$		T <sub>пл., К</sub>	$\Delta H_{Т}^0$		T <sub>пл., К</sub>	$\Delta H_{Т}^0$		T <sub>пл., К</sub>	$\Delta H_{Т}^0$		T <sub>пл., К</sub>	$\Delta H_{Т}^0$	
	P-1	P-2		P-1	P-2		P-1	P-2		P-1	P-2		P-1	P-2		P-1	P-2		P-1	P-2		P-1	P-2
2043	30880	30880	2047	31170	31293	2047	31550	31523	2051	31930	31700	2058	-	31816	2069	31883	1843	25970	26420	2033	-	31720	

Таблица 3 - Величины температуры и энтальпии плавления интерметаллида  $Sb_2Ln$

La			Ce			Pr			Nd			Pm			Sm			Eu					
T <sub>пл., К</sub>	$\Delta H_{Т}^0$		T <sub>пл., К</sub>	$\Delta H_{Т}^0$		T <sub>пл., К</sub>	$\Delta H_{Т}^0$		T <sub>пл., К</sub>	$\Delta H_{Т}^0$		T <sub>пл., К</sub>	$\Delta H_{Т}^0$		T <sub>пл., К</sub>	$\Delta H_{Т}^0$		T <sub>пл., К</sub>	$\Delta H_{Т}^0$				
	P-1	P-2		P-1	P-2		P-1	P-2		P-1	P-2		P-1	P-2		P-1	P-2		P-1	P-2			
1383	25100	25100	1537	-	27297	1641	22840	28629	1683	33880	28862	1661	-	27996	1577	27640	26032	1325	-	20750			
Gd			Tb			Dy			Ho			Er			Tm			Yb			Lu		
T <sub>пл., К</sub>	$\Delta H_{Т}^0$		T <sub>пл., К</sub>	$\Delta H_{Т}^0$		T <sub>пл., К</sub>	$\Delta H_{Т}^0$		T <sub>пл., К</sub>	$\Delta H_{Т}^0$		T <sub>пл., К</sub>	$\Delta H_{Т}^0$		T <sub>пл., К</sub>	$\Delta H_{Т}^0$		T <sub>пл., К</sub>	$\Delta H_{Т}^0$		T <sub>пл., К</sub>	$\Delta H_{Т}^0$	
	P-1	P-2		P-1	P-2		P-1	P-2		P-1	P-2		P-1	P-2		P-1	P-2		P-1	P-2			
1053	16040	19040	1068	18400	17613	965	16951	911	17090	16819	907	-	17218	952	16610	18147	1047	19700	19200	1203	21830	21830	

Из кривой рисунка 1 наглядно видно, что закономерности изменения определяемых характеристик интерметаллидов систем  $Sb-Ln$  в зависимости от природы лантаноидов имеет

сложный характер с проявлением «тетрад-эффекта». Отклонение определяемых характеристик для интерметаллидов европия и иттербия от общей закономерности возможно связано с частичным или полным заполнением электронами 4f- орбиталей атомов этих элементов. При этом наблюдается симбатное изменение зависимости температуры и энтальпии плавления интерметаллидов от порядкового номера лантаноидов в пределах группы.



Рис. 1. Кривая зависимости энтальпии плавления ИМ от природы лантаноидов

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Физико-химические свойства элементов. Справочник. Под редакцией Самсонова Г.В. – Киев: Наукова думка, 1965, 806 с.
2. Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. – Минск: Современная школа, 2005, 608 с.
3. Панюшкин В.Т., Афанасьев Ю.А., Ханаев Е.И., Горновский А.Д., Осипов О.А. Лантаноиды. Простые и комплексные соединения. – Ростов на Дону: Ростовский госуниверситет, 1980, 296 с.
4. Термические константы веществ. Под редакцией акад. Глушко В.И. Справочник в десяти выпусках. – М.: АН СССР, ВИНТИ, ИВТ, 1981. Вып.10, ч.1, 299с.
5. Abdusalyamova M.N., Rakhmatov O.I., Faslyeva N.D. and Chuiko A.G. // J.Less-Common Met., 141 (1988), p.123.
6. Ferro R., Borzone G. and Cacciamani G. // Thermochim. Acta, 129 (1988), p.99.
7. Abdusalyamova M.N. // J. Alloys and Compounds, 202 (1993), L15-L20.
8. Махмудов Ф.А., Абдусалымова М.Н., Рустамов С.Т., Пирова Ш.Х., Бадалов А. // Вестник Таджикского технического университета, 3(19), 2012, с.26-30.
10. Abdusalyamova M.N., Chuiko A.G., Shishikin E.I., Rakhmatov O.I. // J. Alloys and Compounds, 240 (1996), L272-L277.
11. Abdusalyamova M.N., Gadoev S.A. Antimonides of Rare Earth Elements // Lap Lambert Academic Publishing, 2014, 70 p.
12. Баянов А.П., Славкина В.И. Материалы конференции, посвященной 100 -летию Всесоюзного химического общества имени Д.И. Менделеева. Новокузнецк, 1969, с. 25-39.
13. Полуэктов Н.С., Мешкова С.Б., Коровин Ю.В., Оксиденко И.И. Докл. Академии наук СССР, 1982, т.266, №5, с.1157-1160.
14. Мешкова С.Б., Полуэктов Н.С., Топилова З.М., Данилкович М.М. Координационная химия, 1986, т.12, вып., с.481-484.
15. Badalov A.B., Gafurov B.A., Mirsaidov I.U. Inter. J. of Hydrogen energy. 2011, v.36, Iss.1, p. 1217-1219.
16. Мирсаидов У.М., Бадалов А.Б., Насруллоева Д.Х., Гафуров Б.А. Журн. физической химии РАН, 2013, т.87, №10, с.1630-1635.