

THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF LANTHANIDES TETRAHYDROBORATES

U.Mirsaidov*, A.Badalov⁽¹⁾

Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan
33, Rudaki Ave., 734025, Dushanbe, Tajikistan

⁽¹⁾Tajik Technical University,

10, Academician Rajabovs Ave., 734042, Dushanbe, Tajikistan

Introduction

Hard data on thermodynamic characteristics of similar chemical compounds allows:

- to carry out strict system analysis of properties of these compounds within groups and periods of Periodic Table;
- to predict properties of similar substances without carrying of experiments and tests;
- to take into account influence of separate components of studied systems.

In this aspect, properties study of hydride compounds have special importance on account of comparatively simple structure and high loosening of electronic structure of hydride-ion (H^-), which is a highly sensitive indicator of slightest changes in properties of atoms-partners.

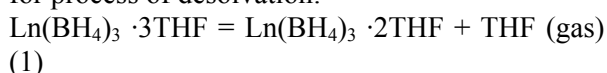
Results and discussion

In this work we give the investigation results for processes of desolvation and thermal decomposition of erbium and lutetium tetrahydrofuranates. System analysis of thermodynamic properties of dihydrides and hexaborides of the whole lanthanides (Ln) row was carried out.

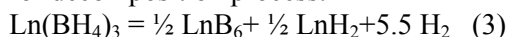
Methods of chemical analysis, roentgen phase analysis, and IR-spectroscopy were used for identification of initial products and products of their thermolysis. Processes of desolvation and objects decomposition were investigated using tensiometric method with membrane zero-manometer.

The following process schemes were proposed according to the results of quantitative tensiometric tests and roentgen phase analysis:

for process of desolvation:



for decomposition process:



The received equalization of barograms allowed us to calculate thermodynamic characteristics of processes (see table 1)

Comparative analysis of thermodynamic characteristics of dihydrides and hexaborides of lanthanides was carried out using semiempirical

Table 1. Barograms equalizations and processes' thermodynamics

Compound process scheme	Er(BH ₄) ₃ ·3THF			Lu(BH ₄) ₃ ·3THF		
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
$LgP_{ar} = \frac{B-A}{T} \cdot 10^3$	0.940	3.373	4.102	1.370	1.878	4.301
$\Delta T, K$	300-360	360-380	450-530	300-340	340-375	470-630
$\Delta H_f^0, \frac{\text{kiloJoule}}{\text{mol}}$	18.0	129.3	458.0	20.9	103.7	488.0
$\Delta S_f^0, \frac{\text{Joule}}{\text{mol} \cdot K}$	31.4	322.2	785.0	50.2	261.9	781.0

methods. The most reliable data was received using the method, which takes into account the influence of f-electrons, spin and orbital moments of impulses of principal positions of ions Ln^{3+} in their natural row [1,2]. Such analysis allowed to determine the dependence character of thermodynamic properties (Table 2) of lanthanides' dihydrides and hexaborides (Table 3) with tetrad-effect development within the bounds of row.

The received data allowed us to calculate standard thermodynamic properties of borohydrides, which are the following:

a) for erbium borohydride

$$\Delta_f H_{298}^0 = 643 \pm 40 \text{ kilojoules/mol}, \quad S_{298}^0 = 42$$

$$\text{Joule/mol} \cdot K \text{ и } Cp^0 = 373 \pm 5 \text{ Joule/mol} \cdot K$$

b) for lutetium borohydride

$$\Delta_f H_{298}^0 = 646 \pm 40 \text{ kilojoules/mol}, \quad S_{298}^0 = 29$$

$$\text{Joule/mol} \cdot K \text{ и } Cp^0 = 374 \text{ Joule/mol} \cdot K$$

During calculations we assumed that heat capacity changes of substances in integration intervals were constant changes.

*Fax: (992 372) 21 49 11 E-Mail: academy@science.tajik.net

Table 2. Thermodynamic characteristics of LnH₂

LnH ₂	ΔfH_{293}^0 , $\frac{\text{kiloJoule}}{\text{mol}}$		S^0 , $\frac{\text{Joule}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$		
	[3]	Calculation	[3]	Calculation	Calculation*
LaH ₂	201,3	-	51,7	-	56,3
CeH ₂	202,1	205,1	55,8	55,5	57,0
PrH ₂	208,8	206,9	56,8	57,8	57,7
NdH ₂	210,9	206,9	58,9	59,6	58,4
PmH ₂	-	205,0	-	61,0	59,1
SmH ₂	179,9	201,7	-	61,9	59,9
EuH ₂	-	183,1	-	58,1	60,1
GdH ₂	189,1	199,0	-	-	61,3
TbH ₂	216,7	208,8	74,9	65,4	62,0
DyH ₂	231,8	222,6	64,8	67,7	62,7
HoH ₂	220,5	230,1	55,2	69,1	63,4
ErH ₂	220,1	232,6	-	69,9	64,1
TmH ₂	225,1	229,3	-	69,8	64,8
YbH ₂	181,2	213,8	-	66,7	65,5
LuH ₂	205,4	-	-	-	66,2

Table 3. Thermodynamic characteristics of LnB₆

LnB ₆	ΔfH_{293}^0 , $\frac{\text{kiloJoule}}{\text{mol}}$				S^0 , $\frac{\text{Joule}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$	
	Literature data		Our calculations		Our calculations	
	Experimental	Evaluative	Calculation*	Calculation	Calculation	Calculation*
LaB₆	129,6	468,2	137,5	-	-	85,7
CeB₆	104,5	341,1	140,0	148,8	93,2	90,7
PrB₆	-	416,3	144,6	161,8	99,9	92,4
NdB₆	158,8 171,4	429,7	144,6	171,4	103,2	93,2
PmB₆	-	441,8	149,6	178,5	103,2	93,2
SmB₆	267,2	453,9	154,2	182,7	100,3	91,5
EuB₆	-	469,0	-	171,8	87,8	90,3
GdB₆	167,2 179,7	479,4	151,3	183,1	84,9	91,1
TbB₆	188,1 200,6	492,4	175,1	195,6	94,9	92,1
DyB₆	-	501,6	173,9	211,1	102,0	91,1
HoB₆	-	514,1	183,1	216,9	105,8	93,9
ErB₆	-	526,7	192,7	217,4	106,2	92,4
TmB₆	-	539,2	188,1	212,3	103,7	93,2
YbB₆	-	549,7	-	196,0	94,9	-
LuB₆	-	560,1	182,2	-	93,2	93,2

Conclusions

1. The process of desolvation of tristetrahydrofuranate of the tetrahydroborate of Erbium and Lutetium proceeds in two stages, and thermolysis of them proceeds in one stage with formation of hexaborades and dihydrides of Lanthanides as well as hydrogen.
2. The thermodynamic characteristics of the processes and of the individual Borohydrides of Erbium and Lutetium are determined.
3. Using semiempirical methods the thermodynamic characteristics of hexaborades and dihydrides of Lanthanides has been designed. The presence of tetrad - effect in character of change of thermodynamic properties within the limits of a natural number of these compounds has been determined.

REFERENCES

1. S.B.Meshkova, N.S.Polyektov, Z.M.Topilova, M.M.Danilkovich – Russian Journal of Coordinational Chemistry, 1986, V.12, #4 – p.481-486
2. A.Badalov, U.Mirsaidov, V.Marufi – Russian Journal of Physical Chemistry, 1992, issue 3 – p.641-644

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕТРАГИДРОБОРАТОВ ЛАНТАНОИДОВ

Мирсаидов У.* , Бадалов А.⁽¹⁾

Академия наук Республики Таджикистан, проспект Рудаки 33,
734025, Душанбе, Таджикистан,

⁽¹⁾Таджикский технический университет, проспект акад. Раджабовых 10,
734042, Душанбе, Таджикистан

Введение

Достоверные данные о термодинамических характеристиках сходных химических соединений позволяют:

- проводить строгий системный анализ свойств этих соединений в пределах групп и периодов Периодической системы химических элементов;
- предсказать свойства сходных веществ, не прибегая к эксперименту;
- учитывать влияние отдельных компонентов изучаемых систем.

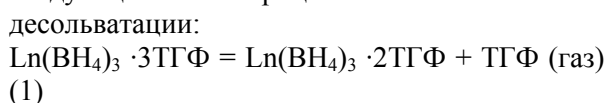
В этом аспекте изучение свойств гидридных соединений имеет особую значимость в силу относительно простого состава и высокой разрыхленности электронного строения гидрид-иона (H^-), который является чутким индикатором на малейшие изменения в свойствах атомов-партнёров.

Результаты и обсуждение

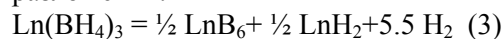
В данной работе приведены результаты исследования процессов десольватации и термического разложения тетрагидрофуранатов (ТГФ) борогидридов эрбия и лютеция. Проведён системный анализ термодинамических свойств дигидридов и гексаборидов всего ряда лантанидов (Ln).

Идентификация исходных веществ и продуктов их термолитического разложения проведены методами химического анализа, РФА и ИК-спектроскопии. Процессы десольватации и разложения объектов исследованы в равновесных условиях методом тензиметрии с мембранным нуль-манометром.

По результатам количественных тензиметрических опытов и РФА предложены следующие схемы процессов:



разложения:



Полученные уравнения барограмм позволили рассчитать термодинамические характеристики процессов (табл. 1).

Таблица 1. Уравнения барограмм и

термодинамики процессов

Соединение Схема процесса	Er(BH ₄) ₃ ·3ТГФ			Lu(BH ₄) ₃ ·3ТГФ			
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	
LgP _{ат} = В - А · 10 ³ Т	А	0,940	3,373	4,102	1,370	1,878	4,301
	В	1,642	8,420	7,396	2,944	4,449	7,313
Δ T, К	300- 360	360- 380	450- 530	300- 340	340- 375	470- 630	
$\frac{\Delta H_{T}^{\circ}}{\text{моль}}$ кДж	18,0	129,3	458,0	20,9	103,7	488,0	
$\frac{\Delta S_{T}^{\circ}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ Дж	31,4	322,2	785,0	50,2	261,9	781,0	

Проведен сравнительный анализ термодинамических характеристик дигидридов и гексаборидов лантанидов полуэмпирическими методами. Наиболее надёжные данные получены по методу, учитывающему влияние числа f-электронов, спиновых и орбитальных моментов количества движения основных состояний ионов Ln³⁺ в их естественном ряду [1,2]. Такой анализ позволил установить характер зависимости термодинамических характеристик дигидридов (табл.2) и гексаборидов (табл.3) лантанидов с проявлением тетраэд-эффекта в пределах ряда.

Полученные данные позволили рассчитать стандартные термодинамические характеристики борогидридов, которые равны:

а) для борогидрида эрбия

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 643 \pm 40 \text{ кДж/моль}, \quad S_{298}^{\circ} = 42$$

$$\text{Дж/моль} \cdot \text{К} \text{ и } C_p^{\circ} = 373 \pm 5 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

б) для борогидрида лютеция

* Факс: (992 372) 21 49 11 E-Mail:
academy@science.tajik.net

$$\Delta_f H_{298}^{\circ} = 646 \pm 40 \text{ кДж/моль}, \quad S_{298}^{\circ} = 29$$

Дж/моль·К и $S_r^{\circ} = 374 \text{ Дж/моль·К}$

При расчётах принято допущение постоянства изменения теплоёмкости веществ в интервалах интегрирования.

Таблица 2. Термодинамические характеристики LnH₂

LnH ₂	$\Delta_f H_{293}^{\circ}$, кДж/моль		S° , Дж/моль·К		
	[3]	Расчет	[3]	Расчет	Расчет*
LaH ₂	201,3	-	51,7	-	56,3
CeH ₂	202,1	205,1	55,8	55,5	57,0
PrH ₂	208,8	206,9	56,8	57,8	57,7
NdH ₂	210,9	206,9	58,9	59,6	58,4
PmH ₂	-	205,0	-	61,0	59,1
SmH ₂	179,9	201,7	-	61,9	59,9
EuH ₂	-	183,1	-	58,1	60,1
GdH ₂	189,1	199,0	-	-	61,3
TbH ₂	216,7	208,8	74,9	65,4	62,0
DyH ₂	231,8	222,6	64,8	67,7	62,7
HoH ₂	220,5	230,1	55,2	69,1	63,4
ErH ₂	220,1	232,6	-	69,9	64,1
TmH ₂	225,1	229,3	-	69,8	64,8
YbH ₂	181,2	213,8	-	66,7	65,5
LuH ₂	205,4	-	-	-	66,2

Таблица 3. Термодинамические характеристики LnB₆

LnB ₆	$\Delta_f H_{293}^{\circ}$, кДж/моль				S° , Дж/моль·К	
	Литературные		Наши расчеты		Наши расчеты	
	Экспериментальные	Оценочные	Расчет*	Расчет	Расчет	Расчет*
LaB ₆	129,6	468,2	137,5	-	-	85,7
CeB ₆	104,5	341,1	140,0	148,8	93,2	90,7
PrB ₆	-	416,3	144,6	161,8	99,9	92,4
NdB ₆	158,8 171,4	429,7	144,6	171,4	103,2	93,2
PmB ₆	-	441,8	149,6	178,5	103,2	93,2
SmB ₆	267,2	453,9	154,2	182,7	100,3	91,5
EuB ₆	-	469,0	-	171,8	87,8	90,3
GdB ₆	167,2 179,7	479,4	151,3	183,1	84,9	91,1
TbB ₆	188,1 200,6	492,4	175,1	195,6	94,9	92,1
DyB ₆	-	501,6	173,9	211,1	102,0	91,1
HoB ₆	-	514,1	183,1	216,9	105,8	93,9
ErB ₆	-	526,7	192,7	217,4	106,2	92,4
TmB ₆	-	539,2	188,1	212,3	103,7	93,2
YbB ₆	-	549,7	-	196,0	94,9	-
LuB ₆	-	560,1	182,2	-	93,2	93,2

Выводы

1. Процесс десольватации тристетрагидрофуранатов борогидридов эрбия и лютеция протекает в две стадии, а термолиз их протекает в одну стадию с образованием гексаборидов, дигидридов лантанидов и водорода.

2. Определены термодинамические характеристики процессов индивидуальных борогидридов эрбия и лютеция.

3. Полуэмпирическими методами рассчитаны термодинамические характеристики дигидридов и гексаборидов всех лантанидов.

Установлено наличие тетрад-эффекта в характере изменения термодинамических свойств в пределах естественного ряда этих соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мешкова С.Б., Полуэктов Н.С., Топилова З.М., Данилкович М.М. – Коорд. химия, 1986, т.12, №4. – с.481-486
2. Бадалов А., Мирсаидов У., Маруфи В. – Ж.физ. химии, 1992, т.66, вып.3, - с.641-644