

УДК 541.11

Н. Усенко, канд. хім. наук, Н. Котова, канд. хім. наук  
КНУ імені Тараса Шевченка  
М. Іванов, канд. хім. наук  
Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАНУ  
Н. Головата, канд. хім. наук  
КНУ імені Тараса Шевченка

## ТЕРМОХІМІЯ СПЛАВОУТВОРЕННЯ ФЕРУМУ З ПРАЗЕОДИМОМ ТА НЕОДИМОМ

*Методом високотемпературної калориметрії в ізоперіболічному режимі визначено термохімічні властивості рідких сплавів подвійних систем Fe-(Pr, Nd). Дослідження парціальних ентальпій змішування для лантанодів виконано при 1829 К та при 1550 К – для феруму. Показано, що вичені рідкі сплави цих систем утворюються із незначним виділенням теплоти і характеризуються дуже малими екзотермічними теплотами змішування. Ентальпії змішування в системі Fe-Pr мають також знакозмінний характер. Ці факти свідчать про слабку хімічну взаємодію між компонентами у розплавах феруму з легкими лантанідами. Ентальпії, змодельовані за моделлю "оточеного атому", задовільно узгоджуються з отриманими експериментально.*

*Ключові слова: ферум, празеодим, неодим, високотемпературна калориметрія, ентальпії змішування, модель "оточеного атому"*

**Вступ.** Дослідження останніх років однозначно свідчать про те, що можливість та умови отримання найновітніх металічних матеріалів з аморфною, квазікристалічною і нанокристалічною структурами, яким притаманний комплекс унікальних властивостей, значною мірою пов'язані з особливостями структурного стану й фізико-хімічної поведінки рідкої фази. Шлях дослідження високотемпературних розплавів від термодинамічних функцій до характеристик хімічної взаємодії компонентів, до структури, фізико-хімічних властивостей рідкого стану, а потім до розробки технології отримання зазначених принципово нових матеріалів представляється актуальним й найбільш перспективним.

Подвійні та потрійні сплави, що містять залізо та метали підгрупи лантану, дуже цікаві з точки зору можливостей їх технічного застосування, а саме як аморфні [1, 2], магнітні [3] та матеріали для водневих акумуляторів. Так, бінарні системи Fe-Pr і Fe-Nd викликають великий інтерес у зв'язку з відкриттям сполуки Fe<sub>14</sub>Nd<sub>2</sub>V [4, 5]. Система Fe-Pr має важливу перевагу над системою Fe-Nd, оскільки постійні магніти зі сполуки Fe<sub>14</sub>Nd<sub>2</sub>V виробляються із застосуванням методів порошкової металургії, в той час як магніти, що виготовляються на основі інтерметаліду Fe<sub>14</sub>Pr<sub>2</sub>V, можуть бути отримані безпосередньо з розплаву [6].

Надійна термодинамічна інформація для рідких сплавів Fe-Pr(Nd) необхідна для розрахунків фазових рівноваг у багатокомпонентних системах, яким притаманні унікальні технологічні властивості.

**Об'єкти та методи дослідження.** Утворення сплавів заліза з тривалентними лантанідами від Ce до Lu характеризується наявністю декількох інтерметалічних сполук, що формуються за перитектичними реакціями в області збагаченого на залізо складу [7]. Багато робіт присвячено вивченню фазових рівноваг та визначенню властивостей твердих сплавів систем Fe-Pr та Fe-Nd [8, 9]. Наявні дані з ентальпій, визначені прямим калориметричним вимірюванням, представлено тільки для системи Fe-Pr. Так, значення ентальпії утворення інтерметалідної сполуки Fe<sub>17</sub>Pr<sub>2</sub> дорівнює  $-1,95$  кДж·моль<sup>-1</sup> [10]. Зовсім недавно стандартну енергію Гіббса утворення Nd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> визначено з вимірів активності; розрахункове значення при 1473 К становить близько  $-2,5 \pm 1,1$  кДж·моль<sup>-1</sup> [11].

Дуже небагато експериментальних результатів отримано до теперішнього часу для рідких Fe-Ln сплавів. Наприклад, наявні калориметричні вимірювання ентальпій змішування подвійних рідких сплавів Fe з La, Ce та Gd дають незначні екзотермічні значення  $\Delta_m H$  (в деяких областях концентрацій частково ендотермічні). В [12] наведено тільки значення парціальної ентальпії неодиму при 1850 К ( $-15 \pm 4$  кДж·моль<sup>-1</sup>). На сьогодні

відомості про термохімічні властивості рідких сплавів Fe-Nd та Fe-Pr в літературі відсутні [8].

Аналіз перелічених публікацій дозволяє зробити висновок про необхідність виконання більш систематичного калориметричного дослідження розплавів Fe-Ln.

В даній роботі методом ізоперіболічної калориметрії проведено визначення ентальпій змішування рідких сплавів систем Fe-Pr(Nd) у всьому концентраційному інтервалі.

Сплави заліза з лантанідами, як відомо, дуже важко вивчати внаслідок їх дуже високої температури плавлення, високого тиску пари компонентів та їх високою реакційною здатністю відносно матеріалу тиглю [13]. Експерименти в системах проводились з використанням високотемпературного ізоперіболічного калориметру в захисній атмосфері гелію при тиску 10<sup>5</sup> Па та температурах 1550–1950 К. Апаратура і методика проведення експерименту аналогічні застосовуваним у більш ранніх дослідженнях [14, 15].

Чистота використаних металів була 99,95 % для Fe; 99,85 % для Pr і Nd. Зразки феруму переплавлялись у вакуумі в тиглях з оксиду алюмінію при 1850 К, зразки лантанодів механічно оброблялись у заповненому гелієм боксі та зберігались для запобігання окисленню у петролейному ефірі.

Парціальні теплоти змішування компонентів в подвійних розплавах вимірювались в процесі послідовного введення зразка металу при 298 К до ванни з рідким металом.

У кожній експериментальній серії зразки металів незначної маси (в межах 0,01–0,03 г) скидалися до калориметричної ванни (рідкий метал або сплав, вміщений в тигель з оксиду цирконію або молібдену; їх використання залежало від складу сплавів). Початкова маса металу у ванні складала приблизно 2-3 г. Зміна концентрації сплаву після кожної добавки становила менше 1,5 ат. %. Отже, ми визначали парціальні молярні ентальпії з достатньою точністю.

У ході експериментів розрахунок втрати ваги сплаву показав певне випаровування розплавів у випадку системи Fe-Nd (приблизно 3–6 % від маси сплаву) через високий тиск парів неодиму. Тиск парів рідкого Nd (близько 0,5 Па при 1550 К і приблизно 4,0 Па при 1700 К [16]) вищий, ніж у інших металів, що використовуються в експериментах. Таким чином, втрата ваги була віднесена на рахунок летючого компоненту й прийнята до уваги при розрахунку складу сплавів.

Експериментальний метод заснований на вимірюванні різниці температур  $\Delta T$  (визначення температури проводилися з застосуванням термометрів WRe5/WRe20) між зразком та еталонним зразком (тиглем, що вміщував Mo або W), нанесеної на графік як функції від часу релаксації температури ( $t$ ). Подробиці експериментів,

методика калібрування та процедури обчислення були такими ж, як описано в роботі [17].

Результуючий тепловий баланс для ендотермічних ефектів описувався таким рівнянням:

$$k \int \Delta T(t) dt = \Delta H_{i,298}^T + \Delta \bar{H}_i \quad (1)$$

де  $k$  – молярна термічна константа калориметру;  $\Delta H_{i,298}^T$  – стандартна ентальпія нагрівання зразків (на 1 моль металу, скинутого до ванни) від 298 К до температури рідини у ванні, запозичена з [18];  $\Delta \bar{H}_i$  – вимірювана парціальна молярна ентальпія змішування  $i$ -того компонента. Значення стандартної  $\Delta H_{i,298}^T$  ентальпії нагрівання металів, що використовувалось в експериментах, також могло містити як внесок ентальпію плавлення компонента (у випадку Fe), якщо температура плавлення була вищою за температуру експерименту. За стандартний стан приймався стан рідких компонентів.

Масив експериментальних даних  $\Delta \bar{H}_i$  для кожного компонента оброблявся статистично (у вигляді часткової  $\alpha$ -функції, визначеної як  $\alpha_i = \Delta \bar{H}_i(1 - x_i)^{-2}$ ) за методом найменших квадратів з використанням ортогональних поліномів Форсайта [19], які на заключному етапі перетворювались у степеневі. Процедура обчислення,

$$\Delta_m H_{Fe-Pr} = x_{Pr}(1 - x_{Pr})(-3,60 + 9,58x_{Pr} - 22,03x_{Pr}^2 + 56,45x_{Pr}^3 - 34,91x_{Pr}^4), \quad (2)$$

$$\Delta_m H_{Fe-Nd} = x_{Nd}(1 - x_{Nd})(-5,76 + 2,79x_{Nd} + 0,98x_{Nd}^2). \quad (3)$$

На рис. 1 наведено масиви експериментальних точок та представлено отримані криві, що апроксимують концентраційні залежності ентальпій змішування в розплавах цих двох систем.

яка базується на рівнянні Гіббса-Дюгема, дозволяє отримувати згладжені значення обох парціальних для компонентів та інтегральної ентальпії змішування з довірчими інтервалами, що дорівнюють подвоєному стандартному відхиленню відповідної апроксимуючої  $\alpha$ -функції. Для отримання самоузгодженого виразу для вимірюваних парціальних ентальпій для всього складу дві гілки інтегральної  $\alpha$ -функції ( $\alpha = \Delta_m H \times x_i^{-1}(1 - x_i)^{-1}$ ) обробляли сумісно з обох сторін чистих компонентів для отримання за методом найменших квадратів найбільш оптимально згладжуючої кривої.

**Результати та їх обговорення.** Для рідких Fe-Pr і Nd-Fe сплавів експериментальні ентальпії змішування виміряно у всьому концентраційному інтервалі. Парціальні для Pr та Nd ентальпії в областях складу сплавів, збагачених на ферум, визначено з використанням тиглів з цирконію при 1829 К. Парціальні ентальпії для Fe вимірювались в розплавах зі сторони лантаноїдів, із застосуванням молібденових тиглів (вміст заліза складав менше 10% ат.); та тиглів з цирконію для розплавів, що містили до 58 ат.% Fe, при 1550 К. Результуючі рівняння для інтегральної ентальпії змішування при 1829 К, обчислені виходячи із згладжених за складом  $\alpha$ -функцій для всього концентраційного інтервалу, наступні (кДж·моль<sup>-1</sup>):

Парціальні для компонентів та інтегральні ентальпії змішування розплавів Fe-Pr і Fe-Nd, розраховані із згладжених  $\alpha$ -функцій, представлено в табл. 1 і 2 відповідно.

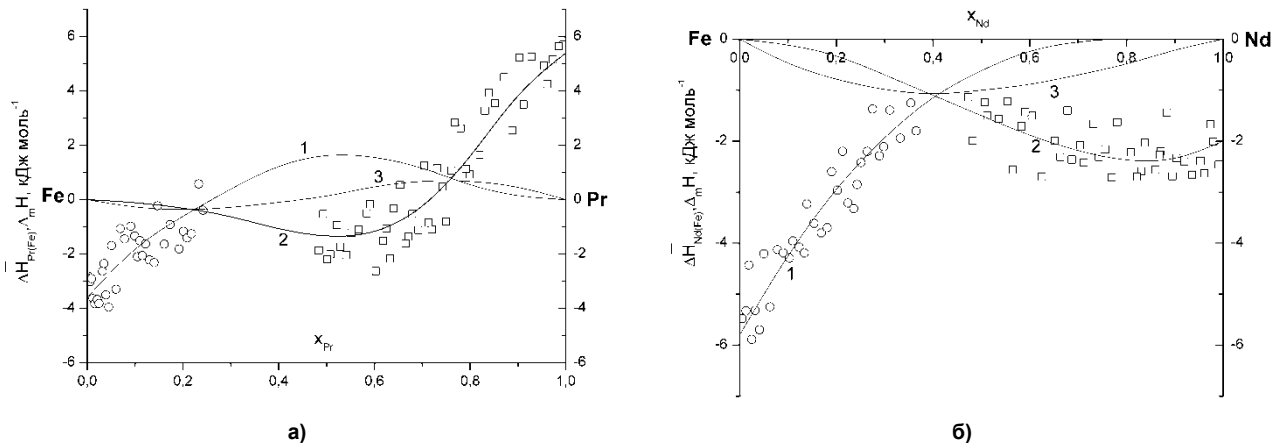


Рис. 1. Ентальпії змішування розплавів систем Fe-Pr (а) та Fe-Nd (б) при 1829 К:

суцільні криві – розраховані самоузгоджені значення (1 –  $\Delta \bar{H}_{Pr}$  ( $\Delta \bar{H}_{Nd}$ ); 2 –  $\Delta \bar{H}_{Fe}$ ; 3 –  $\Delta_m H$ );  
 кружечки та квадрати – експериментальні дані

Таблиця 1

Ентальпії змішування рідких сплавів Fe-Pr – експериментальні, визначені при 1829 К ( $\Delta_m H$ ), та розраховані за моделлю "оточеного атому" ( $\Delta_m H_{розр.}$ ), кДж·моль<sup>-1</sup>

$x_{Pr}$	$\Delta \bar{H}_{Pr}$	$\Delta \bar{H}_{Fe}$	$\Delta_m H$	$\Delta_m H_{розр.}$
0,0	-3,6 ± 0,8	0	0	0
0,1	-1,7 ± 0,4	-0,1 ± 0,01	-0,3 ± 0,1	-0,2
0,2	-0,6 ± 0,4	-0,3 ± 0,02	-0,4 ± 0,1	-0,3
0,3	0,4 ± 0,4	-0,6 ± 0,1	-0,3 ± 0,2	-0,2
0,4	1,3 ± 0,4	-1,1 ± 0,2	-0,1 ± 0,3	0,0
0,5	1,7 ± 0,3	-1,4 ± 0,3	0,1 ± 0,3	0,2
0,6	1,6 ± 0,2	-1,3 ± 0,4	0,5 ± 0,3	0,4
0,7	1,2 ± 0,1	-0,4 ± 0,6	0,7 ± 0,3	0,5
0,8	0,5 ± 0,1	1,5 ± 0,9	0,7 ± 0,2	0,6
0,9	0,1 ± 0,01	4,0 ± 1,2	0,5 ± 0,1	0,4
1,0	0	5,4 ± 1,8	0	0

Таблиця 2

Ентальпії змішування рідких сплавів Fe-Nd – експериментальні, визначені при 1829 К ( $\Delta_m H$ ), та розраховані за моделлю "оточеного атому" ( $\Delta_m H_{\text{розра.}}$ ), кДж-моль<sup>-1</sup>

$X_{\text{Nd}}$	$\overline{\Delta H}_{\text{Nd}}$	$\overline{\Delta H}_{\text{Fe}}$	$\Delta_m H$	$\Delta_m H_{\text{розра.}}$
0,0	$-5,8 \pm 1,6$	0	0	0,0
0,1	$-4,2 \pm 1,4$	-0,1	$-0,5 \pm 0,2$	-0,5
0,2	$-2,9 \pm 0,9$	$-0,3 \pm 0,1$	$-0,8 \pm 0,2$	-0,8
0,3	$-1,9 \pm 0,7$	$-0,7 \pm 0,1$	$-1,0 \pm 0,3$	-0,9
0,4	$-1,1 \pm 0,5$	$-1,1 \pm 0,2$	$-1,1 \pm 0,4$	-1,0
0,5	$-0,6 \pm 0,4$	$-1,5 \pm 0,4$	$-1,0 \pm 0,4$	-1,0
0,6	$-0,2 \pm 0,2$	$-1,9 \pm 0,5$	$-0,9 \pm 0,3$	-0,9
0,7	$-0,04 \pm 0,12$	$-2,2 \pm 0,7$	$-0,7 \pm 0,3$	-0,7
0,8	$0,02 \pm 0,02$	$-2,4 \pm 0,9$	$-0,5 \pm 0,2$	-0,5
0,9	$0,02 \pm 0,01$	$-2,4 \pm 1,3$	$-0,2 \pm 0,1$	-0,3
1,0	0	$-2,0 \pm 1,4$	0	0,0

Інтегральна ентальпія розплавів системи Fe-Pr демонструє від'ємні значення при приблизно 22 ат. % Pr ( $\Delta_m H_{\text{min}} = -0,35 \pm 0,10$  кДж-моль<sup>-1</sup>), в той же час має максимум біля 76 ат. % Pr ( $\Delta_m H_{\text{max}} = 0,75 \pm 0,24$  кДж-моль<sup>-1</sup>). Ентальпія змішування рідких сплавів системи Fe-Nd характеризується незначними від'ємними значеннями ( $\Delta_m H_{\text{min}} = -1,08 \pm 0,35$  кДж-моль<sup>-1</sup>) в області 40 ат. % Nd. Наведене в [12] значення парціальної ентальпії змішування неодиму при нескінченному розведенні при 1850 К ( $-15 \pm 4$  кДж-моль<sup>-1</sup>) суттєво більш екзотермічне, ніж визначене нами ( $-5,8 \pm 1,6$  кДж-моль<sup>-1</sup>). Прокоментувати цей факт нам досить важко із-за відсутності більш докладної інформації про результати дослідження розплавів цієї системи в роботі [12].

Визначення термодинамічних властивостей елементів, сполук, фаз, розчинів при високих температурах є складним експериментальним завданням, що потребує великих матеріальних, енергетичних і трудових затрат. У зв'язку з цим розробка методів моделювання і прогнозування фізико-хімічних властивостей різних об'єктів має суттєво зменшити витрати для встановлення цієї важливої інформації. Багато сплавів систем, що використовують на практиці, є тугоплавкими, тому обчислення основних фізико-хімічних властивостей такого типу систем є важливим завданням. Наш досвід показав, що для моделювання властивостей у недосліджених концентраційних областях має сенс застосовувати ті моделі, які базуються на обмеженій кількості експериментальних даних з метою інтерполяції властивостей на всю область концентрацій (наприклад, метод "оточеного атому"). З використанням цієї моделі на кафедрі фізичної хімії Київського університету імені Тараса Шевченка було розроблено методику розрахунку ентальпій змішування бінарних рідких металічних сплавів в усій області концентрацій за експериментальними даними в обмежених областях складів [20, 21]. Зокрема, було створено програми, які на основі застосування ітераційного методу дозволяють розраховувати ентальпії змішування в усій області концентрацій за двома експериментальними значеннями цієї величини або парціальними ентальпіями змішування двох компонентів при нескінченному розведенні.

Так, на основі саме цього методу ми розраховували інтегральні ентальпії змішування розплавів систем Fe-Pr(Nd) в усій області концентрацій ( $\Delta_m H_{\text{розра.}}$ ) та порівняли отримані результати з експериментальними ( $\Delta_m H$ ) (табл. 1, 2). Як видно з табл. 1, для розплавів системи Fe-Pr відносна різниця між результатами розрахунку за зазначеною моделлю та експериментом складає в середньому 40% відн., що зовсім непогано для такої досить складної форми концентраційної залежності ентальпії змішування (незначні знакозмінні величини функції). Дані ж табл. 2 свідчать про практично повне узго-

дження між величинами розрахованих та отриманих експериментально ентальпій змішування рідких сплавів системи Fe-Nd (відносна похибка складає близько 7%, тобто не перевищує межю похибки калориметричного експерименту, яка зазвичай дорівнює 10%).

**Висновки.** Ентальпії змішування рідких сплавів подвійних систем Fe-Pr, Fe-Nd визначено у всьому концентраційному інтервалі методом ізоперіболічної високотемпературної калориметрії при 1550–1829 К. Ентальпія змішування подвійних розплавів Fe-Pr характеризується незначними знакозмінними величинами: при приблизно 22 ат. % Pr ( $\Delta_m H_{\text{min}} = -0,35 \pm 0,10$  кДж-моль<sup>-1</sup>), в той же час має максимум біля 76 ат. % Pr ( $\Delta_m H_{\text{max}} = 0,75 \pm 0,24$  кДж-моль<sup>-1</sup>). Ентальпія змішування рідких сплавів систем Fe-Nd характеризується незначними від'ємними значеннями ( $\Delta_m H_{\text{min}} = -1,08 \pm 0,35$  кДж-моль<sup>-1</sup>) в області 40 ат. % Nd. Показано, що застосування моделі "оточеного атому" для металічних систем аналогічного типу є успішним, що дає можливість досить широкого використання цієї моделі для прогнозування термохімічних властивостей складних в експериментальному відношенні об'єктів.

#### Список використаних джерел

1. Buschow K.H.J. On the crystallisation behaviour of amorphous alloys of rare-earths and 3d transition metals / K.H.J. Buschow and A.G. Dirks // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1980. – 13. – P. 251–256.
2. Zhang W. The Fe-Pr (Iron-Praseodymium) System / W. Zhang, C. Li, and X. Su // J. Phase Equilib. – 1999. – 20, No. 2. – P. 158–162.
3. Nikitin S.A. Magnetocaloric effect in compounds of rare-earth metals with iron / S.A. Nikitin, E.V. Talalaeva, L.A. Chernikova et al. // Zh. Eksp. Teor. Fiz. – 1973. – № 65. – P. 2058–2062.
4. New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe / M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa et al. // J. Appl. Phys. – 1984. – 55. – P. 2083.
5. Pr-Fe and Nd-Fe-based materials – a new class of high-performance permanent-magnets / J.J. Croat, J.F. Herbst, R.W. Lee et al. // J. Appl. Phys. – 1984. – 55. – P. 2078–2082.
6. Lian F.Z. Investigation of Pr-Fe-B magnets with high performance / F.Z. Lian, F. Pourarian, S. Shimizu et al. // J. App. Phys. – 1994. – 75. – P. 6289.
7. Massalski T.B. (Ed.): Binary Alloy Phase Diagrams / Massalski T.B. – 1st ed., ASM International, Metals Park, OH, 1986.
8. Marazza R. Critical assessment of iron binary systems with light rare earths La, Ce, Pr, and Nd / R. Marazza, P. Riani, G. Cacciamani // Inorg. Chim. Acta. – 2008. – 361. – P. 3800–3806.
9. Van Ende M.-A. Critical thermodynamic evaluation and optimization of the Fe-B, Fe-Nd, B-Nd and Nd-Fe-B systems / Marie-Aline Van Ende, In-Ho Jung // J. Alloys. Compd. – 2013. – 548. – P. 133–154.
10. Bär S. Thermodynamic properties of Cobalt-Praseodymium alloys / S. Bär, H.-J. Schaller // Thermochem. Acta. – 1998. – 314, N. 1–2. – P. 131–136.
11. Nagato T. Thermodynamic measurement of Nd-Fe system by double Knudsen cell mass spectrometry / T. Nagato, S. Shirai, M. Maeda // Thermochem. Acta. – 2011. – 516, N. 1–2. – P. 8–12.
12. Nikolaenko I. Some regularities in the thermochemistry of alloying rare earths with late 3d-transition metals / I. Nikolaenko // J. Alloys Compd. – 1995. – 225. – P. 474–479.
13. Colinet C. The thermodynamic properties of rare earth metallic systems / C. Colinet // J. Alloys Compd. – 1995. – 225, N 1–2. – P. 409–422.
14. Thermochemistry of binary liquid alloys of cooper with barium and lanthanide metals (Eu, Dy and Yb) / N.I. Usenko, M.I. Ivanov, V.M. Petiuh et al. // J. Alloys Compd. – 1993. – 190. – P. 149–155.
15. Usenko N.I. Mixing enthalpies of liquid Co-Ce and Co-Sm alloys / N.I. Usenko, M.I. Ivanov, V.V. Berezutski // J. Alloys Compd. – 2002. – 346. – P. L7–L10.

16. Alcock C.B. Vapour Pressure Equations for the Metallic Elements: 298–2500K / C.B. Alcock, V.P. Itkin, M.K. Horrigan // Can. Metall. Q. – 1984. – 23. – P. 309–315.
17. Ivanov M.I. Mixing enthalpies in liquid alloys of manganese with the lanthanides / M.I. Ivanov, V.V. Berezutski, N.I. Usenko // Int. J. Mater. Res. (formerly Z. Metallkd.). – 2011. – 102. – P. 277–281.
18. Dinsdale A.T. SGTE Data for pure elements / A.T. Dinsdale // Calphad. – 1991. – 15. – P. 317–425.

19. Bale C.W. Mathematical representation of thermodynamic properties in binary systems and solution of Gibbs Duhem equation / C.W. Bale, A.D. Pelton // Metall. Trans. – 1974. – 5. – P. 2323–2337.
20. Белобородова Е.А. Взаимодействие компонентов бинарных жидких сплавов германия с р-, d- и f-металлами периодической системы: Дис...докт. хим. наук: 02.00.04. – К., 1987. – 448 с.
21. Баталин Г. И. О применимости теории "окруженного атома" к описанию термодинамических свойств жидких алюминиевых сплавов / Баталин Г. И., Белобородова Е. А // ЖФХ. – 1971. – 45, № 8. – С. 1954.

Надійшла до редколегії 17.01.14

Н. Усенко, канд. хим. наук, Н. Котова, канд. хим. наук  
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ  
М. Іванов, канд. хим. наук  
Інститут проблем матеріалознавства ім. І. Н. Францевича НАНУ, Київ  
Н. Головатая, канд. хим. наук  
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

### ТЕРМОХИМИЯ СПЛАВООБРАЗОВАНИЯ ЖЕЛЕЗА С ПРАЗЕОДИМОМ И НЕОДИМОМ

*Методом высокотемпературной калориметрии в изопериболическом режиме определены термохимические свойства жидких сплавов двойных систем Fe-(Pr, Nd). Исследование парциальных энтальпий смешения для лантаноидов выполнено при 1829 K и при 1550 K – для железа. Показано, что изученные жидкие сплавы этих систем образуются с незначительным выделением тепла и характеризуются очень малыми экзотермическими теплотами смешения. Энтальпии смешения в системе Fe-Pr имеют также знакопеременный характер. Эти факты свидетельствуют о слабом химическом взаимодействии между компонентами в расплавах железа с легкими лантаноидами. Энтальпии, смоделированные по модели "окруженного атома", удовлетворительно согласуются с полученными экспериментально.*

*Ключевые слова: железо, празеодим, неодим, высокотемпературная калориметрия, энтальпии смешения, модель "окруженного атома".*

N. Usenko, PhD, N. Kotova, PhD  
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv,  
M. Ivanov, PhD  
I.M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science NAS of Ukraine, Kyiv,  
N. Golovata, PhD  
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

### THERMOCHEMISTRY OF FORMATION OF Fe-Pr AND Fe-Nd ALLOYS

*The thermochemical properties of binary liquid Fe-Pr and Fe-Nd alloys were determined by high-temperature isoperibolic calorimetry. The determination of partial mixing enthalpies was carried out at 1829 K for lanthanides and at 1550 K for iron in purified helium medium. It is shown that the process of alloying formation is accompanied by slight heat effects. Enthalpies of mixing in the Fe-Pr system are partially endothermic. Partial enthalpy of mixing of Pr for infinite dilution is found to be slight exothermic value of  $-3.6 \pm 0.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , whereas the first partial enthalpy of Fe is endothermic with the value of  $5.4 \pm 1.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Enthalpies of mixing in the Fe-Nd system are completely exothermic through the whole concentration region with minimum integral enthalpy of mixing of  $-1.1 \pm 0.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  at  $x_{Nd} = 0.4$ . These facts indicate a weak chemical interaction between the components of investigated alloys of iron with light lanthanides due to the great size difference of the components. It is shown the complete applicability of "surrounded atom" model to description of concentration dependences of enthalpies of mixing for such systems. It is important among the possibility of further modelling predictions of thermodynamic values in still uninvestigated binary and multicomponent alloys.*

*Keywords: Iron; Neodymium, Praseodymium, High temperature calorimetry, Enthalpy of mixing, Model of "surrounded atom".*

UDC 547.814.5 + 54.04

A. Varenikov, mgr  
V.N. Karazin National University, Kharkiv,  
I. Serdiuk, PhD student,  
V.N. Karazin National University, Kharkiv,  
University of Gdańsk, Gdańsk,  
A. Roshal, Dr. hab.  
V.N. Karazin National University, Kharkiv

### SPECTRAL AND BASIC PROPERTIES OF FLAVONES IN THE GROUND AND EXCITED STATES

*Dependence between structures of R-oxyflavones and their spectral and basic properties has been investigated. It was found that  $pK_a$  of flavones, depending on positions of hydroxy and methoxy groups, increase by 6-8 orders of magnitude upon excitation and reaches 3.7-6.6 units. Due to high  $pK_a^*$  value carbonyl group can serve as a proton acceptor in the excited-state intramolecular proton transfer as well as in the formation of phototautomers of 7- and 4'-hydroxyflavones in protic solvents.*

*Key words: flavones, electronic spectroscopy, acid-base properties, protolytic equilibria*

**Introduction.** Hydroxyflavones have been the convenient models for exploration of the intramolecular proton transfer in the excited state (ESIPT) for approximately 40 years [1]. Numerous investigations showed that the efficient proton transfer depends on three conditions, among which the most important one is high acidity of proton-donating hydroxyl group in the excited state. Lowering of 3-hydroxy group acidity upon excitation results in decrease of ESIPT rate, which, in the case of 4'-dimethylaminoflavonol in some solvents, makes possible a reverse proton transfer and the acid/base equilibrium appearance [2].

The next important factor is the presence of hydrogen bond of any strength between a donor and an acceptor of

proton. If such hydrogen bond is absent or broken, the ESIPT process is not possible. When proton-donating hydroxy group forms stronger hydrogen bond with solvent molecules, the photo dissociation process takes place, which corresponds to intermolecular proton transfer on a solvent [3, 4].

The third condition necessary for ESIPT is high basicity of proton-accepting carbonyl group in the excited state. The  $pK_a^*$  value of the carbonyl group must be higher or, at least, comparable with  $pK_a^*$  of hydroxy group. The basic properties of flavone carbonyl group in the ground and excited states were not thoroughly explored. Apparently this is so because the formation of 3-hydroxyflavone phototautomer manifests itself a high basicity of the carbonyl group in the excited