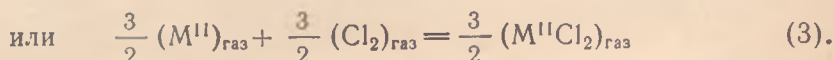
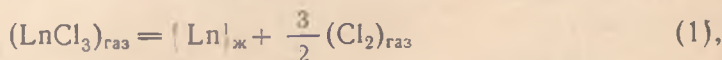


Г. И. НОВИКОВ, А. К. БАЕВ

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРИДОВ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ВОДОРОДОМ И НЕКОТОРЫМИ
МЕТАЛЛАМИ В ГАЗООБРАЗНОМ СОСТОЯНИИ**

(ЛЕНИНГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. А. А. ЖДАНОВА)

Опубликованные данные [1—6] по термодинамике хлоридов редкоземельных элементов (РЗЭ) позволяют рассмотреть их взаимодействие с некоторыми элементами I и II групп периодической системы в газообразном состоянии. Эти процессы складываются из реакций:



Характеристики процесса (1), вычисленные по данным [3, 7—10], приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свободные энергии диссоциации трихлоридов редкоземельных элементов

$$(\text{LnCl}_3)_{\text{газ}} = \{\text{Ln}\}_{\text{ж}} + \frac{3}{2} (\text{Cl}_2)_{\text{газ}}$$

| РЗЭ | ΔZ^0 (ккал/мол) при | | РЗЭ | ΔZ^0 (ккал/мол) при | |
|-----|-----------------------------|--------|-----|-----------------------------|--------|
| | 1000°K | 1900°K | | 1000°K | 1900°K |
| La | 135 | 111 | Tb | 127 | 102 |
| Ce | 134 | 110 | Dy | 123 | 97 |
| Pr | 134 | 110 | Ho | 121 | 95 |
| Nd | 130 | 106 | Er | 118 | 92 |
| Pm | 130 | 106 | Tm | 116 | 90 |
| Sm | 128 | 104 | Yb | 113 | 87 |
| Eu | 126 | 101 | Lu | 110 | 85 |
| Gd | 128 | 103 | Y | 118 | 93 |

Данные для процессов (2) и (3) вычислены по данным [10, 11, 13] и приведены в табл. 2.

Таблица 2

Свободная энергия образования галогенидов металлов первой и второй групп

| Равновесие | ΔZ^0 (ккал/мол) при | |
|---|-----------------------------|--------|
| | 1000°K | 1900°K |
| $(H) + \frac{1}{2} (Cl_2) = (HCl)$ | - 62,4 | - 49,8 |
| $\frac{1}{2}(H_2) + \frac{1}{2} (Cl_2) = (HCl)$ | - 24,1 | - 25,4 |
| $(Li) + \frac{1}{2} (Cl_2) = (LiCl)$ | - 75,0 | - 65,7 |
| $(Na) + \frac{1}{2} (Cl_2) = (NaCl)$ | - 60,9 | - 52,5 |
| $(K) + \frac{1}{2} (Cl_2) = (KCl)$ | - 64,8 | - 57,2 |
| $(Ca) + (Cl_2) = (CaCl_2)$ | -156 | -133,6 |
| $(Mg) + (Cl_2) = (MgCl_2)$ | -115,8 | - 87,1 |
| $(Zn) + (Cl_2) = (ZnCl_2)$ | - 66,6 | - 47,3 |

По данным табл. 1 и 2 вычислены значения свободной энергии суммарного процесса

$$(LnCl_3)_{газ} + \frac{3}{x} (M)_{газ} = \frac{3}{x} (MCl_x)_{газ} + \{Ln\}_{ж} \quad (4),$$

которые приведены в табл. 3.

Таблица 3

Свободная энергия (ΔZ^0 , ккал/мол) взаимодействия водорода, лития, натрия и калия с хлоридами редкоземельных металлов

| РЗЭ | $(LnCl_3)_{газ} + 3(M)_{газ} = 3(MCl)_{газ} + \{Ln\}_{ж}$ | | | | | | | |
|-----|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | $\frac{1}{2} (H_2)$ | | Li | | Na | | K | |
| | 1000°K | 1900°K | 1000°K | 1900°K | 1000°K | 1900°K | 1000°K | 1900°K |
| La | 63 | 35 | - 90 | - 86 | -48 | -47 | -59 | -61 |
| Ce | 62 | 34 | - 91 | - 87 | -49 | -48 | -60 | -62 |
| Pr | 62 | 34 | - 91 | - 87 | -49 | -48 | -60 | -62 |
| Nd | 58 | 30 | - 95 | - 91 | -53 | -52 | -64 | -66 |
| Pm | 58 | 30 | - 85 | - 91 | -53 | -52 | -64 | -66 |
| Sm | 56 | 28 | - 97 | - 93 | -55 | -54 | -66 | -68 |
| Eu | 54 | 25 | - 99 | - 95 | -57 | -56 | -68 | -70 |
| Gd | 56 | 27 | - 97 | - 93 | -55 | -54 | -66 | -68 |
| Tb | 55 | 26 | - 98 | - 94 | -56 | -55 | -67 | -69 |
| Dy | 51 | 21 | -101 | - 97 | -60 | -59 | -71 | -73 |
| Ho | 49 | 18 | -102 | - 98 | -62 | -61 | -73 | -75 |
| Er | 46 | 16 | -104 | -100 | -65 | -64 | -76 | -78 |
| Tu | 44 | 14 | -109 | -105 | -67 | -66 | -78 | -80 |
| Yb | 41 | 11 | -112 | -108 | -70 | -69 | -81 | -83 |
| Lu | 38 | 9 | -115 | -111 | -73 | -72 | -84 | -86 |
| Y | 46 | 16 | -107 | -103 | -65 | -64 | -76 | -78 |

Из самой схемы процесса видно, что взаимодействие в газообразном состоянии энергетически тем более выгодно, чем больше экзо-эффект образования (MCl_x) из M и Cl_2 .

Согласно данным табл. 2, наиболее энергетически выгодным реагентом в первой группе является металлический литий, наименее — водород. И действительно, из табл. 3 видно, что реакция с водородом эндозергична* даже при 1900°K, взаимодействие же с литием не только экзозергично, но примерно на 40 ккал более выгодно, чем с натрием, и примерно на 30 ккал, чем с калием.

В табл. 4 приведены значения свободной энергии взаимодействия некоторых элементов второй группы по схеме (4).

Таблица 4

Свободная энергия (ΔZ^0 , ккал/мол) взаимодействия щелочноземельных металлов с хлоридами редкоземельных металлов

| РЗЭ | $(LnCl_3)_{газ} + \frac{3}{2}(M)_{газ} = \frac{3}{2}(MCl_2)_{газ} + \{Ln\}_{ж}$ | | | | | |
|-----|---|--------|--------|--------|--------|--------|
| | Ca | | Mg | | Zn | |
| | 1000°K | 1900°K | 1000°K | 1900°K | 1000°K | 1900°K |
| La | -99 | -89 | -39 | -5 | +35 | +40 |
| Ce | -100 | -90 | -40 | -6 | +34 | +39 |
| Pr | -100 | -90 | -40 | -6 | +34 | +39 |
| Nd | -104 | -94 | -44 | -10 | +30 | +35 |
| Pm | -104 | -94 | -44 | -10 | +30 | +35 |
| Sm | -106 | -96 | -46 | -12 | +28 | +33 |
| Eu | -108 | -99 | -48 | -15 | +26 | +30 |
| Gd | -106 | -97 | -46 | -15 | +28 | +32 |
| Tb | -107 | -98 | -47 | -13 | +27 | +31 |
| Dy | -111 | -103 | -51 | -14 | +23 | +26 |
| Ho | -113 | -106 | -53 | -19 | +21 | +23 |
| Er | -116 | -108 | -56 | -22 | +18 | +21 |
| Tm | -118 | -110 | -58 | -24 | +16 | +19 |
| Yb | -121 | -113 | -61 | -26 | +13 | +16 |
| Lu | -124 | -115 | -64 | -29 | +10 | +14 |
| Y | -116 | -117 | -56 | -31 | +18 | +22 |

Из этой таблицы видно, что наиболее энергетически выгодным является взаимодействие между трихлоридами РЗЭ и кальцием. Менее выгодно взаимодействие с магнием, хотя оно и экзозергично. Реакция же с цинком в той же степени эндозергична. При движении в ряду La—Lu значения ΔZ^0 изменяются в направлении роста экзозергичности, что связано с уменьшением прочности связей Ln—Cl в молекулах хлоридов РЗЭ.

Взаимодействие трихлоридов с металлами I и II групп может идти через промежуточные формы дихлоридов. Особенно отчетливо эта возможность должна реализоваться в случае Sm, Eu и Yb, образующих устойчивые формы дихлоридов. Прочность связей M—Cl в них больше, чем в трихлоридах, что должно создать дополнительные эндозергичные эффекты для процессов их взаимодействия с металлами. Исходя из данных [12], а также некоторых табличных и оценочных величин [10, 11], вычислены значения ΔH^0 и ΔS^0 процессов диссоциации SmCl₂, EuCl₂ и YbCl₂, приведенные в табл. 5 в виде свободной энергии.

* Понятие эндо- и экзозергичности, введенное С. А. Щукаревым, относится к изменению свободной энергии ΔZ^0 .

Используя данные табл. 2 и 5, получаем характеристики процессов взаимодействия парообразных дихлоридов, которые сведены в табл. 6.

Из таблицы видно, что взаимодействие дихлоридов с водородом сопровождается большими эндоэргическими эффектами и потому практически неосуществимо. Взаимодействие со щелочными металлами экзоэргично в случае лития и значительно более эндоэргично в случае калия и натрия. Исключение составляет лишь дихлорид иттербия, взаимодействие которого с калием и натрием экзоэргично. При взаимодействии дихлоридов с металлами второй группы процесс экзоэргичен лишь в случае кальция и отчасти магния.

Интересным является вопрос о причинах повышенной реакционной способности лития и кальция.

Таблица 5

Свободная энергия (ΔZ^0 , ккал/мол) диссоциации дихлоридов редкоземельных металлов

| РЗЭ | $(LnCl_2)_{газ} = \{Ln\}_{ж} + (Cl_2)_{газ}$ | |
|-----|--|--------|
| | 1000°K | 1900°K |
| Sm | 137 | 142 |
| Eu | 147 | 152 |
| Yb | 118 | 123 |

Таблица 6

Свободная энергия (ΔZ^0 , ккал/мол) взаимодействия дихлоридов редкоземельных металлов с водородом, щелочными и щелочноземельными металлами

| Восстановитель (М) | $(LnCl_2)_{газ} + 2(M)_{газ} = 2(MCl)_{газ} + \{Ln\}_{ж}$ | | | | | |
|---------------------|---|--------|--------|--------|--------|--------|
| | Sm | | Eu | | Yb | |
| | 1000°K | 1900°K | 1000°K | 1900°K | 1000°K | 1900°K |
| $\frac{1}{2} (H_2)$ | 79 | 71 | 89 | 81 | 60 | 52 |
| (Li) | -23 | -9 | -13 | 1 | -42 | -28 |
| (Na) | 5 | 17 | 15 | 27 | -14 | -2 |
| (K) | -2 | 7 | 8 | 17 | -21 | -12 |
| | $(LnCl_2)_{газ} + (M)_{газ} = (MCl)_{газ} + \{Ln\}_{ж}$ | | | | | |
| (Ca) | -29 | -12 | -19 | -2 | -48 | -31 |
| (Mg) | 10 | 35 | 21 | 45 | -8 | -16 |
| (Zn) | 60 | 85 | 70 | 95 | 41 | 56 |

Из сравнения экзотермических эффектов образования из простых тел кристаллических и газообразных LiCl, NaCl и KCl следует, что наиболее энергетически выгодным должно быть взаимодействие их с металлическим калием, взятым в твердом состоянии. Наибольшей же энергией сублимации из этих щелочных металлов обладает литий, в связи с чем при переходе к газообразным металлам именно литий оказывается энергетически самым выгодным реагентом (см. табл. 2).

Реакция же с водородом потому и эндотермична, что в условиях опыта его молекулы двуатомны. Если бы водород был атомоген, то численные значения энергетических характеристик взаимодействия с хлоридами РЗЭ были бы близки к соответствующим величинам для газообразных щелочных металлов, как это и видно из данных, приведенных в первой строке табл. 2.

Именно этим и объясняется преимущество кальция перед магнием и цинком, как газообразного реагента, поскольку по сравнению с Mg и Zn кальций обладает наибольшей энергией сублимации. В той же последовательности уменьшаются и значения ΔH^0 образования хлоридов этих металлов, что также способствует увеличению экзотермичности взаимодействия хлоридов РЗЭ с газообразным кальцием по сравнению с магнием и цинком.

ВЫВОДЫ

1. Рассчитаны значения свободной энергии взаимодействия трихлоридов и дихлоридов редкоземельных металлов с водородом, щелочными и щелочноземельными металлами.

2. Восстановление хлоридов редкоземельных металлов при 1000—1900°K водородом эндотермично.

3. Наиболее энергетически выгодным является восстановление газообразным металлическим литием.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Баев, Г. И. Новиков. Ж. неорганической химии, **6**, 2610 (1961).
2. Г. И. Новиков, А. К. Баев. Ж. общей химии, **2**, 315 (1962).
3. Г. И. Новиков, А. К. Баев. Ж. неорганической химии, **7**, 1349, 1553 (1962).
4. Г. И. Новиков, А. К. Баев. Вестн. Ленингр. ун-та, № 6, 89 (1962).
5. Г. И. Новиков, А. К. Баев. Сб. «Химия редких элементов». Изд. Ленингр. ун-та, 1964, стр. 57.
6. С. А. Фрид, О. Г. Поляченко, Г. И. Новиков. Ж. неорганической химии, **9**, 1017 (1964).
7. О. Г. Поляченко, Г. И. Новиков. Ж. неорганической химии, **8**, 1526 (1963).
8. E. Shimazaki, K. Niva. Ann. allgem. chem., **314**, 21 (1962).
9. A. S. Dworkin, M. A. Bredig. J. Phys. Chem., **67**, 2499 (1963).
10. М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц. Таблицы некоторых термодинамических свойств различных веществ. Изд. М., 1961.
11. Справочник «Термодинамические свойства индивидуальных веществ». Т. II. Изд. 1962.
12. О. Г. Поляченко. Канд. диссертация (Ленинград, 1963).
13. Г. И. Новиков, Ф. Г. Гаврюченков. Ж. неорганической химии, **9**, 475 (1964).

Кафедра
неорганической химии

Поступила в редакцию
2 июня 1964 года