

**Р. Б. ДОБРОТИН, Ю. В. КОНДРАТЬЕВ, А. В. СУВОРОВ**

## ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ОСАЖДЕНИЯ ФТОРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПЛАВИКОВОЙ КИСЛОТОЙ

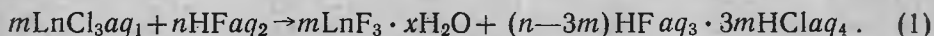
В настоящей статье изложены результаты работы, предпринятой авторами с целью получения данных по теплотам образования фторидов редкоземельных элементов (р. з. э.).

Как следует из обзора литературы\*, систематическое исследование термохимии фторидов редкоземельных элементов никем не проводилось. Из многих возможных калориметрических реакций нами был избран путь исследования реакций осаждения фторидов из водных растворов соответствующих хлоридов р. з. э.

Настоящая работа и посвящена термохимическому исследованию указанных реакций. Объектом изучения явились соединения La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Er, Yb и Y. Выбор элементов определялся наличием в литературе надежных данных по теплотам образования соответствующих хлоридов, поскольку последние использовались в качестве исходных препаратов.

**Проведение эксперимента и условия прохождения реакции.** Наши опыты проводились в обычном калориметре растворения с деталями, устойчивыми к действию HF. Исходные растворы хлоридов р. з. э. готовились либо путем хлорирования оксалатов [1] с последующим растворением в воде, либо прямо путем растворения готовых кристаллогидратов хлоридов марки «чистый — I сорт». Анализ растворов проводился тригонометрически. Плавииковая кислота анализировалась осаждением в виде CaF<sub>2</sub>. Осадки трифторидов анализировались методом высокотемпературного гидролиза.

Исследованная нами реакция отвечает схеме



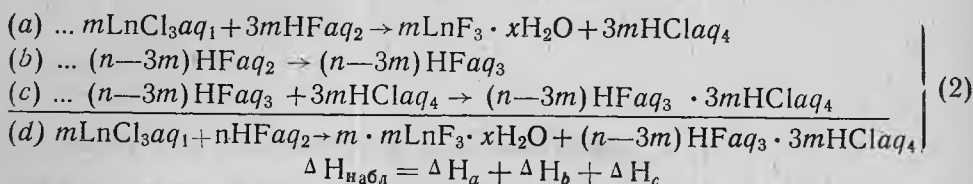
Ln — символизирует атом р. з. э.

Имеющиеся в литературе данные растворимости фторидов р. з. э. [2], [3], [4] и их способности к комплексообразованию [5] в присутствии смеси кислот HF и HCl говорят о том, что при некотором избытке HF осаждение иона Ln<sup>+3</sup> происходит практически полностью.

Специально проведенные нами опыты показали, что в растворе, содержащем 0,95 м/л HF и 0,5 м/л HCl в равновесии с осадком фторида находится  $2,2 \cdot 10^{-4}$  иона иттрия (возможно в виде комплексного иона). Поскольку растворимость YF<sub>3</sub> в воде и способность к комплексообразованию больше, чем у всех остальных фторидов р. з. э., данные для иттрия надо считать наиболее неблагоприятным случаем.

\* См. статью авторов в данном сборнике.

Реакция (1) может быть представлена в виде суммы следующих процессов:



$m$  — число молей трихлорида р. з. э.;

$n$  — число молей HF до реакции;

$aq_1, aq_2, aq_3, aq_4$  — соответствующие разбавления растворов.

Как видим, процесс (2a), из которого может быть непосредственно рассчитана теплота образования фторида, осложняется дополнительными процессами: (2b) — разбавление избытка HF и (2c) — процесс взаимодействия избытка HF с образующейся в результате реакции соляной кислотой (о сущности этого процесса будет сказано ниже).

$\Delta H_{\text{набл}}$  определялась экспериментально;  $\Delta H_b$  бралась из справочной литературы [6];  $\Delta H_c$  определялась специальными опытами, описанными ниже.

**Термохимия взаимодействия плавиковой и соляной кислот в водных растворах.** Вопрос о взаимодействии плавиковой и соляной кислот изучен недостаточно. Работа [7] посвящена изучению активности иона водорода в смеси HF + HCl. В работе [8] теплота взаимодействия двух указанных кислот исследована для одного соотношения концентраций.

Проведенный нами эксперимент состоял из двух серий опытов:

Таблица 1

Теплоты смешения растворов HF с HCl. Серия 1  
(вливание HF в разбавленный раствор HCl)

HF (в ампуле)		HCl (в калор. сосуде)		$\Delta H$ ( $\pm 0,2$ )		
число молей	разбавл. исходного р-ра	число молей	разбавл. исходного р-ра	$\Delta H_{\text{набл}}$	$\Delta H_a$	$\Delta H_b$
1	2	3	4	5	6	7
0,2839	1: 2,0	0,100	1: 550	-109,7	-152,9	+43,2
0,1544	1: 2,0	0,100	1: 550	- 64,1	- 99,3	+35,2
0,1172	1: 13,0	0,100	1: 550	+ 10,1	- 17,0	+27,1
0,1124	1: 13,0	0,100	1: 550	+ 8,1	- 17,3	+25,4
0,0462	1: 13,0	0,100	1: 550	+ 5,2	- 13,9	+19,1
0,0198	1: 13,0	0,100	1: 550	+ 1,8	- 12,7	+13,8
0,2799	1: 2,0	0,050	1: 1100	-117,5	-150,5	+33,0
0,1137	1: 13	0,050	1: 1100	+ 4,6	- 16,8	+21,2
0,0754	1: 13	0,050	1: 1100	+ 4,2	- 15,1	+19,3
0,0494	1: 13	0,050	1: 1100	+ 4,0	- 13,8	+17,8
0,2913	1: 2,0	0,035	1: 1570	-129,5	-155,3	+25,8
0,1092	1: 13	0,035	1: 1570	+ 3,0	- 16,3	+19,3
0,0543	1: 13	0,035	1: 1570	+ 1,6	- 14,1	+15,7
0,0503	1: 13	0,035	1: 1570	+ 4,4	- 11,2	+15,6
0,2682	1: 2,0	0,025	1: 2200	-125,8	-144,0	+18,2
0,1164	1: 13	0,025	1: 2200	- 0,7	- 17,5	+16,8
0,1004	1: 13	0,025	1: 2200	- 0,2	- 16,7	+16,5
0,0653	1: 13	0,025	1: 2200	- 0,6	- 14,8	+14,2
0,0415	1: 13	0,025	1: 2200	- 0,5	- 13,6	+13,1
0,0212	1: 25	0,025	1: 2200	- 0,4	- 12,9	+12,5

1) калориметрически определялась теплота смешения растворов плавиковой и соляной кислот;

2) калориметрически определялась теплота смешения смеси растворов HF и HCl с новым количеством HCl.

Растворы соляной кислоты готовились с использованием «фиксана-ла», содержащего 0,1 г-экв HCl. Концентрации участвующих в реакции компонентов (HF, HCl) выбирались так, чтобы общее количество воды после смешения растворов было 1000 плюс-минус 1 гр. Наблюдаемые эффекты для 1-й и 2-й серии опытов приведены в графе 5 табл. 1 и 2, для 3-й серии — в графе 6 табл. 3.

Расчет, проведенный в предположении, что теплота смешения растворов плавиковой и соляной кислот равна простой сумме теплот их разбавления (табл. 1, 2, графа 6; табл. 3, графа 8), показал, что присут-

Таблица 2

Теплоты смешения растворов HF с HCl. Серия 2  
(вливание HCl в разбавленный раствор HF)

HCl (в ампуле)		HF (в калор. сосуде)		$\Delta H$ ( $\pm 0,2$ кал)		
число молей	разбавл. исходного р-ра	число молей	разбавл. исходного р-ра	$\Delta H_{набл}$	$\Delta H_a$	$\Delta H_b$
1	2	3	4	5	6	7
0,050	1 : 25,8	1,00	1 : 55	+21,0	— 29,0	+50,0
0,025	1 : 25,8	1,00	1 : 55	+13,3	— 15,5	+28,8
0,100	1 : 10	2,00	1 : 27	—34,7	—120,7	+86,0
0,050	1 : 25,8	2,00	1 : 27	+27,2	— 29,2	+56,4
0,050	1 : 25,8	2,00	1 : 27	+27,5	— 29,2	+56,6
0,035	1 : 25,8	2,00	1 : 27	+19,8	— 20,8	+40,6
0,025	1 : 25,8	2,00	1 : 27	+13,3	— 15,3	+28,6

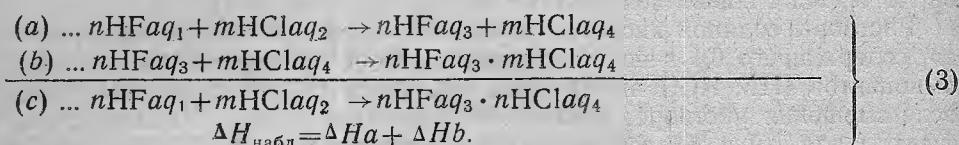
Таблица 3

Теплоты смешения растворов. Серия 3  
(вливание HCl в смесь разбавленных растворов HF + HCl)

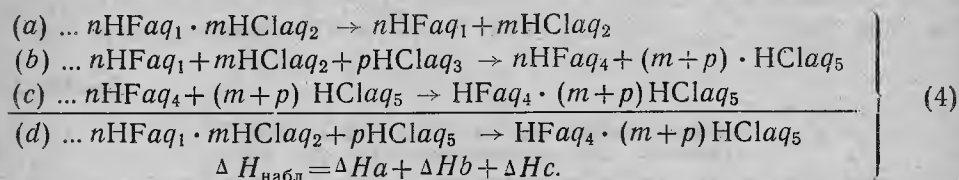
HCl (в ампуле)		В калориметрическом сосуде			$\Delta H$ ( $\pm 0,2$ кал)			
число молей	разбав. исходн. р-ра	число молей	число молей	разбав. исходной смеси	$\Delta H_{набл}$	$\Delta H_a$	$\Delta H_b$	$\Delta H_c$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,050	1 : 25,8	1,00	0,050	HF 1 : 1100	+2,8	—50,0	—27,0	+79,8
				HCl 1 : 55				
0,025	1 : 25,8	1,00	0,025	HF 1 : 55	+7,5	—28,8	—14,5	+50,8
				HCl 1 : 2200				

ствие HCl во всех случаях заметно снижает теплоту разбавления HF. Этот факт показывает, что, помимо простого разбавления растворов HF и HCl, имеет место их взаимодействие, сводящееся в основном к подавлению диссоциации плавиковой кислоты.

Наблюдаемые нами эффекты  $\Delta H_{\text{набл}}$  для опытов 1-й и 2-й серии схематически можно представить в виде суммы теплот следующих процессов:



Теплоты смешения 1-й серии также можно представить в виде теплот реакций:



В схемах (3), (4) реакции (a) и (b) соответственно представляют собой теплоты разбавления растворов плавиковой и соляной кислот. Отделение друг от друга процессов (3a), (3b) и (4a), (4b), (4c) может быть проведено только мысленно, так как невозможно себе представить два вещества — HF и HCl, находящиеся в одном растворе и не взаимодействующие друг с другом. Тем не менее такое разграничение представляется целесообразным, так как оно позволяет выделить наиболее важный для нас эффект непосредственного взаимодействия HF и HCl, не затемненного эффектами разбавления. Энергия, соответствующая процессам (3b) и (4c), приведена в табл. 1 и 2 в графе 7, в табл. 3 в графе 9. Из этих таблиц видно, что при смешении растворов плавиковой и соляной кислот имеет место эндотермическое взаимодействие последних. На рис. 1 дана зависимость теплоты взаимодействия HF с HCl от

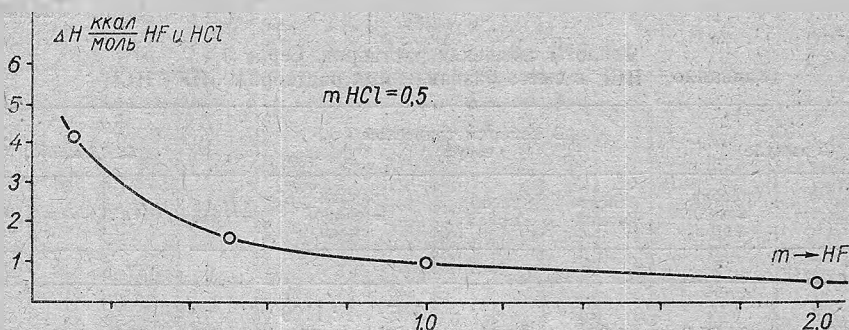


Рис. 1. Теплота взаимодействия плавиковой кислоты, находящейся при различном разведении, с соляной кислотой 0,5 моляльной концентрации (данные пересчитаны на 1 моль HCl и HF).

концентрации реагирующего раствора плавиковой кислоты при постоянных концентрациях HCl (0,5 m). Теплоты пересчитаны на моль HF и HCl. Из реакции видно, что наибольшие взаимодействия имеют место в разбавленных растворах HF, по мере увеличения концентрации эн- тальпия реакции уменьшается.

для опытов 1-й и 2-й серии суммы теплот следующих про-

$$\left. \begin{array}{l} \Delta aq_4 \\ \Delta aq_4 \\ aq_4 \end{array} \right\} (3)$$

можно представить в виде теп-

$$\left. \begin{array}{l} \Delta aq_2 \\ \Delta aq_4 + (m+p) \cdot HCl aq_5 \\ (m+p) HCl aq_5 \\ \Delta aq_4 \cdot (m+p) HCl aq_5 \end{array} \right\} (4)$$

соответственно представляют плавиковой и соляной кислот. (3b) и (4a), (4b), (4c) может невозможно себе представить в одном растворе и не взаимодействует такое разграничение позволяет выделить наиболее выгодного взаимодействия HF и HCl. Энергия, соответствующая 1 и 2 в графе 7, в табл. 3 в отношении растворов плавиковой кислоты взаимодействие последовательного взаимодействия HF с HCl от



ой кислоты, находящейся при 0,5 моляльной концентрации (HCl и HF).

плавиковой кислоты при постоянных пересчитаны на моль HF и взаимодействия имеют место увеличения концентрации эн-

Наблюдаемое явление может быть объяснено в первом приближении, как сдвиг различных равновесий, имеющих место в растворах HF, при проявлении добавочного количества ионов водорода. Основным процессом, как уже сказано, будет процесс ассоциации ионов  $H^+$  и  $F^+$  в молекулы HF, происходящий с поглощением тепла ( $\Delta H_{дисс} = -3$  ккал/мин) [3], и процесс диссоциации комплексов типа  $HF_2^-$  и др.

Понятно, что с ростом концентрации HF, сопровождающейся падением ее степени диссоциации, процесс молизации под действием HCl будет проходить во все меньшей и меньшей степени. Именно это обстоятельство отражено на рис. 1. Некоторое дополнительное усложнение вносит сюда процесс комплексообразования (комплексы типа  $HF_2^-$  и т. п.) в особенности в случае концентрированных растворов HF.

На основании имеющихся данных по константам равновесия и теплотам молизации для разбавленных растворов величины  $\Delta H^0$  взаимодействия HF с HCl могут быть рассчитаны и сравнены с экспериментом.

В табл. 4 сопоставлены некоторые результаты расчетов и опытные данные для разбавленных растворов при двух значениях концентраций. При расчете принималась во внимание только теплота взаимодействия ионов водорода и фтора. Несмотря на это, согласие расчета и опыта удовлетворительно. Существенно, что для более концентрированных растворов отклонение в среднем выше, чем для более разбавленных. В последнем случае заметное влияние оказывает комплексообразование.

Таблица 4

Сопоставление рассчитанных и опытных данных по теплотам взаимодействия растворов плавиковой и соляной кислот (в расчете на моль)

Моляльность р-ра	Моляльность р-ра	Количество HF в молях $\times 10^4$		$\Delta H_{расч.}$ , кал.	$\Delta H_2$ опыт., кал.
		диссоц.	молизованной		
1	2	3	4	5	6
0,05	0,000	71			
	0,025	26	45	14	13
	0,035	15	56	17	17
	0,050	11	60	18	16
	0,100	6	65	20	18
0,10	0,000	0,102			
	0,025	0,0038	64	19	16
	0,030	29	73	22	18
	0,050	22	80	24	20
	0,100	11	91	28	25

Теплоты осаждения фторидов р. з. э. Результаты опытов по измерению теплот осаждения фторидов р. з. э. приведены в табл. 5. В графе 6 даны наблюдаемые эффекты, в графе 7 — величины суммарного эффекта реакций (2b и c), в графе 8 — теплоты взаимодействия стехиометрических количеств хлорида р. з. э. с плавиковой кислотой (2a) в ккал/моль.

Таблица 5

## Теплоты осаждения фторидов р. з. э. из водных растворов

Элемент	Число молей хлорида р. з. э.	Разбавл. р-ра хлорида 1 : nH <sub>2</sub> O	Число молей HF	Разбавл. HF 1 : nH <sub>2</sub> O	$\Delta H_{набл}$	$\Delta H_b + \Delta H_c$	$\Delta H_a$
1	2	3	4	5	6	7	8
La	0,00833	1 : 6650	0,1074	1 : 13	- 86,5	+ 1,6	-10,6
	»	»	0,1053	1 : 13	- 87,5	+ 1,8	-10,6
	»	»	0,1097	1 : 13	- 86,5	+ 1,3	-10,5
	»	»	0,1093	1 : 13	- 86,0	+ 1,3	-10,5
	»	»	0,1098	1 : 13	- 86,8	+ 1,2	-10,6
	0,01166	1 : 4750	0,1034	1 : 13	-116,2	+ 3,3	-10,3
»	»	0,1068	1 : 13	-117,3	+ 2,6	-10,3	
Ce	0,00647	1 : 8600	0,0935	1 : 13	- 66,2	+ 0,2	-10,3
	»	»	0,1069	1 : 13	- 68,6	- 2,2	-10,3
	»	»	0,0972	1 : 13	- 68,5	- 2,3	-10,3
	»	»	0,0942	1 : 13	- 66,8	- 0,2	-10,3
	0,00971	1 : 5700	0,1017	1 : 13	- 96,0	+ 2,0	-10,2
	»	»	0,1088	1 : 13	- 95,9	+ 2,1	-10,1
»	»	0,1038	1 : 13	- 97,1	+ 2,0	-10,2	
»	»	0,1032	1 : 13	- 96,7	+ 2,1	-10,2	
0,01292	1 : 4300	0,1049	1 : 13	-129,9	+ 3,1	-10,3	
Pr	0,02475	1 : 2240	0,1103	1 : 13	-229,1	+ 3,7	- 9,4
	»	»	0,1083	1 : 13	-228,8	+ 4,9	- 9,4
	»	»	0,1087	1 : 13	-229,2	+ 4,7	- 9,4
	»	»	0,1127	1 : 13	-234,4	+ 4,7	- 9,5
	»	»	0,1110	1 : 13	-232,1	+ 4,7	- 9,6
Nd	0,01124	1 : 4900	0,0981	1 : 13	-101,4	+ 3,1	- 9,3
	0,01686	1 : 3290	0,0925	1 : 13	-160,6	+ 3,8	- 9,7
	0,02248	1 : 2470	0,0977	1 : 13	-210,5	+ 4,3	- 9,6
	»	»	0,1064	1 : 13	-209,3	+ 3,0	- 9,4
	»	»	0,1085	1 : 13	-210,6	+ 6,4	- 9,5
	0,02810	1 : 1975	0,0957	1 : 13	-266,8	+ 0,8	- 9,5
	»	»	0,1029	1 : 13	-264,0	+ 0,8	- 9,4
»	»	0,1062	1 : 13	-265,5	+ 1,0	- 9,5	
Sm	0,02372	1 : 2340	0,1106	1 : 13	-215,4	+ 4,8	- 9,3
	»	»	0,1097	1 : 13	-217,6	+ 5,1	- 9,4
	»	»	0,1088	1 : 13	-216,5	+ 4,6	- 9,3
	0,02965	1 : 1880	0,1097	1 : 13	-277,5	+ 1,1	- 9,4
	»	»	0,1096	1 : 13	-276,8	+ 1,2	- 9,4
	»	»	0,1136	1 : 13	-275,6	+ 2,0	- 9,4
»	»	0,1096	1 : 13	-276,7	1,2	- 9,4	
Eu	0,01013	1 : 5470	0,1089	1 : 13	- 76,5	+ 2,6	- 7,8
	0,00976	1 : 5700	0,1067	»	- 74,1	+ 2,1	- 7,8
	0,00735	1 : 7750	0,1065	»	- 57,1	- 1,2	- 7,6
	0,00387	1 : 17000	0,0977	»	- 32,1	- 7,0	- 7,7
	0,00080	1 : 69400	0,0993	»	- 21,3	-15,4	- 7,4
	0,00066	1 : 84000	0,1085	»	- 21,9	-17,0	- 7,4

	2	3
Gd	0,01033	1 : 5350
	0,01377	1 : 4020
	0,01721	1 : 3220
	»	»
	»	»
Er	0,01211	1 : 4580
	0,01614	1 : 3440
	0,02018	1 : 2750
	»	»
Yb	0,00851	1 : 6510
	»	»
	»	»
	»	»
Y	0,00234	1 : 23800
	0,00570	1 : 9700
	0,00607	1 : 9100
	0,00698	1 : 7960
	0,00723	1 : 7600
	»	»

Примечания.\* Опыты по осаждению  $\Delta H$  раствора безводных фторидов проводились непосредственно после осаждения в растворе HCl.

Поскольку хлорид иттрия осаждается из водного раствора, так и из раствора, со-

О природе кристаллогидратов фторидов к необходимому знать содержание и т. д. Как видно из обзора литературы, мое мнение.

Уже первые опыты с осадками фторидов, убедили нас в том, что в той мере зависит от способа приготовления.

По-видимому, вода связывается с фторидом иттрия, начиная от простой воды, в водородных и координационных соединениях фторидов р. з. э. «кристаллогидрат» условно.

Из простых термодинамических данных калориметрии достаточно удаляется при длительной отгонке (P=10<sup>-3</sup> мм рт. ст.) при кипении.

Энергией присоединения кислорода при вакуировании образца, по-в-

Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8
Gd	0,01033	1 : 5350	0,1024	1 : 13	- 76,8	+ 6,3	- 8,1
	0,01377	1 : 4020	0,0980	»	108,4	+ 2,4	- 8,1
	0,01721	1 : 3220	0,1033	»	135,9	+ 4,4	- 8,1
	»	»	0,0964	»	133,4	+ 4,1	- 8,0
	»	»	0,1109	»	133,2	+ 4,7	- 8,0
	»	»	0,1114	»	135,0	+ 4,6	- 8,1
Er	0,01211	1 : 4580	0,1095	1 : 13	- 73,1	+ 5,0	- 6,4
	0,01614	1 : 3440	0,1040	»	- 94,4	+ 4,6	- 6,1
	0,02018	1 : 2750	0,1002	»	- 118,8	+ 4,1	- 6,1
	»	»	0,1065	»	- 118,6	+ 4,7	- 6,1
	»	»	0,1099	»	- 119,0	+ 4,9	- 6,1
Yb	0,00851	1 : 6510	0,0963	1 : 13	- 49,6	+ 0,3	- 5,9
	»	»	0,1109	»	- 49,2	+ 0,5	- 5,8
	»	»	0,0968	»	- 49,4	+ 0,3	- 5,8
	»	»	0,1098	»	- 49,4	+ 0,4	- 5,8
	»	»	0,0996	»	- 49,3	+ 0,4	- 5,8
Y	0,00234	1 : 23800	0,1067	1 : 13	- 31,2	- 12,0	- 8,2*
	0,00570	1 : 9700	0,1091	»	- 47,9	- 1,8	- 8,1*
	0,00607	1 : 9100	0,1247	»	- 51,7	- 2,0	- 8,2*
	0,00698	1 : 7960	0,1114	»	- 51,4	+ 8,0	- 8,5**
	0,00723	1 : 7600	0,0988	»	- 56,1	+ 6,0	- 8,6**

**Примечания.\*** Опыты по осаждению проводились непосредственно после определения  $\Delta H$  растворения безводного хлорида в воде. **\*\*** Опыты по осаждению производились непосредственно после определения  $\Delta H$  и растворения безводного хлорида в растворе HCl.

Поскольку хлорид иттрия в воде подвергается гидролизу, определение теплоты осаждения фторида производилось как из нейтрального раствора, так и из раствора, содержащего кислоту (HCl).

**О природе кристаллогидратов фторидов р. з. э.** Для перехода от теплот осаждения фторидов к теплотам образования безводных солей необходимо знать содержание воды в осадках и энергию ее присоединения. Как видно из обзора литературы, по этому вопросу нет согласованного мнения.

Уже первые опыты с осадками фторидов, полученными из водных растворов, убедили нас в том, что содержание воды в них в значительной мере зависит от способа приготовления и сушки.

По-видимому, вода связывается в осадках фторидов различным способом, начиная от простой адсорбции вплоть до образования сильных водородных и координационных связей. Мы будем называть водные фториды р. з. э. «кристаллогидратами» лишь в целях краткости, совершенно условно.

Из простых термодинамических соображений очевидно, что для целей калориметрии достаточно иметь сведения о той воде, которая не выделяется при длительной откачке кристаллогидратов вакуумным насосом ( $P=10^{-3}$  мм рт. ст.) при комнатной температуре.

Энергией присоединения остальной воды, легко удаляемой простым вакуумированием образца, по-видимому, можно пренебречь.

Проведенный нами анализ на воду, удаляемую при комнатной температуре в вакууме из кристаллогидратов фторидов р. з. э. методом высокотемпературного гидролиза [9], дал результаты, приведенные в табл. 6.

Таблица 6

Определение содержания воды в откачанных в вакууме  
( $P=10^{-3}$  мм рт. ст.) фторидах р. з. э.

Фторид	Исходная навеска фторида, г	Вес продукта гидролиза, г	Число молей $H_2O$ на моль фторида	Среднее число молей воды
1	2	3	4	5
LaF <sub>3</sub>	0,0719	0,0571	0,51	0,51 ± 0,02
	0,2129	0,1990	0,51	
	0,1135	0,9010	0,52	
	0,1140	0,1112	0,49	
	0,1222	0,0969	0,51	
CeF <sub>3</sub>	0,1053	0,0381	0,52	0,51 ± 0,02
	0,0820	0,0683	0,47	
	0,0917	0,0715	0,52	
	0,0777	0,0650	0,53	
	0,0518	0,0432	0,49	
PrF <sub>3</sub>	0,0916	0,0750	0,50	0,52 ± 0,02
	0,0894	0,0733	0,50	
	0,0601	0,0484	0,53	
	0,0575	0,0472	0,54	
	0,0491	0,0402	0,53	
NdF <sub>3</sub>	0,0800	0,0665	0,036	0,01 ± 0,02
	0,0830	0,0693	0,013	
	0,0679	0,0567	0,008	
	0,0641	0,0539	0,017	
	0,0388	0,0324	0,027	
SmF <sub>3</sub>	0,1446	0,1182	0,33	0,32 ± 0,02
	0,1143	0,0935	0,31	
	0,1031	0,0845	0,30	
	0,0882	0,0721	0,33	
	0,0715	0,0586	0,36	
EuF <sub>3</sub>	0,1940	0,1594	0,31	0,29 ± 0,02
	0,1465	0,1201	0,29	
	0,0936	0,0771	0,26	
GdF <sub>3</sub>	0,1331	0,1125	0,010	0,02 ± 0,02
	0,1033	0,0872	0,028	
	0,0777	0,0656	0,023	
	0,0650	0,0549	0,013	
	0,0462	0,0389	0,036	
ErF <sub>3</sub>	0,0723	0,0582	0,73	0,73 ± 0,02
	0,0570	0,0459	0,73	
	0,0518	0,0417	0,72	
	0,0390	0,0315	0,69	
	0,0394	0,0317	0,73	



Продолжение

1	2	3	4	5
YbF <sub>3</sub>	0,1951	0,1567	0,85	0,86±0,02
	0,1378	0,1103	0,89	
	0,1000	0,0802	0,87	
	0,0887	0,0712	0,85	
	0,0818	0,0657	0,85	
YF <sub>3</sub>	0,1549	0,1072	0,957	1,00±0,02
	0,0526	0,0362	1,003	
	0,0842	0,0576	1,064	
	0,0933	0,0642	1,009	
	0,1102	0,0758	1,007	

Видно, что фториды La, Ce и Pr, полученные указанным способом, содержат около 0,5 моля воды, Nd и Gd — безводны, Sm и Eu — около 0,5 моля воды, а Er, Yb и Y соответственно больше 0,5 моля воды.

Ясно, что откачанные при комнатной температуре кристаллогидраты, будучи вновь помещены на воздух, поглощают влагу. Этот процесс изучался нами в специальных опытах. В табл. 7, графа 3 приведены данные о предельном количестве воды, поглощаемом образцами при

Таблица 7

Содержание воды в различных образцах фторидов (на моль фторида)

Фторид р. з. э.	Вакуумир. образцы	Опыты гидратации на воздухе	Воздушно-сухие образцы	Данные из литературы
LaF <sub>3</sub>	0,51	0,53	0,76	0,5—0,8
CeF <sub>3</sub>	0,50	—	0,92	0,5
PrF <sub>3</sub>	0,52	0,49	1,05	0,5
NdF <sub>3</sub>	0,01	0,30	0,25	0—0,5
SmF <sub>3</sub>	0,32	—	0,34	0,5
EuF <sub>3</sub>	0,29	—	0,33	0,5
GdF <sub>3</sub>	0,02	—	0,42	0—0,5
ErF <sub>3</sub>	0,73	0,25	0,87	0,5
YbF <sub>3</sub>	0,86	—	0,88	—
YF <sub>3</sub>	1,00	0,28	1,14	1,0

длительной (несколько суток) экспозиции на воздухе. В этой же таблице для сравнения приведено содержание воды в вакуумированных образцах (графа 2), в воздушно-сухих (графа 4). В графе 5 приведены предельные данные, имеющиеся в литературе.

Рассмотрение таблицы показывает, что в общем литературные данные колеблются в пределах, охватывающих величины содержания воды в образцах, полученных разными методами.

О наличии нескольких типов связи воды свидетельствуют снятые на ИК-спектры воздушно-сухих кристаллогидратов. Спектры снимались на двухлучевом спектрометре ИК-10. Образцы готовились в виде эмуль-

сии в вазелиновом масле. В области 1640 и 3200—3800  $\text{см}^{-1}$  воздушно-сухие фториды имеют две полосы поглощения.

Особенно существенно то обстоятельство, что полоса поглощения в области 3200—3800  $\text{см}^{-1}$  имеет для всех фторидов аномально большую ширину, а в ряде случаев (особенно ярко для  $\text{YF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) в области более высоких частот намечается дополнительный максимум. Эти данные вполне согласуются с работами [10], [11]. Существование дополнительного максимума или в ряде случаев уширение полосы поглощения, по нашему мнению, вполне однозначно указывает на то, что наряду с водой, смачивающей фторид или адсорбированной в нем, в исследуемых образцах существует вода с иным типом связи. Возможно, что эта последняя образует водородные связи типа  $\text{O}-\text{H} \dots \text{F}$ , что и сдвигает полосу поглощения для группы  $\text{O}-\text{H}$  в коротковолновую область спектра, вызывая упомянутые уширения полос или дополнительный максимум. Разумеется, этот вопрос нуждается в дальнейшем изучении.

Что касается энергии присоединения воды, то при рассмотрении этой проблемы встречается ряд существенных трудностей. Проведенные нами прямые калориметрические опыты по определению теплоты присоединения слабо связанной воды показали, что эта величина действительно невелика. Опыты состояли в том, что измерялась энергия гидратации безводного  $\text{NdF}_3$  (образцы фторида получались водным путем и затем высушивались в вакууме). Экспериментально найденная величина оказалась сравнимой с погрешностью калориметрического опыта и не превышала значения  $0,3 \pm 0,2$  ккал/моль  $\text{H}_2\text{O}$ .

Что касается энергии присоединения более прочной связанной воды,

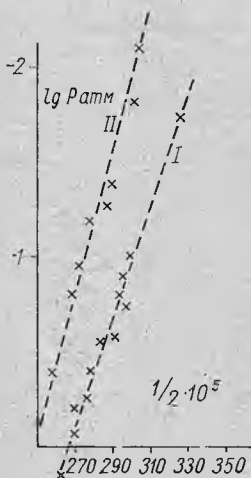


Рис. 2. Зависимость логарифма давления пара воды от обратной температуры для кристаллогидратов фторидов:  
1 — фторид лантана;  
2 — фторид иттрия.

т. е. воды, удаляющейся при откачке кристаллогидратов, то непосредственное определение этой величины связано со значительными трудностями. Тем не менее мы попытались полуколичественно оценить эту величину, проведя тензиметрические исследования кристаллогидратов  $\text{LaF}_3$  и  $\text{YF}_3$  в интервале температур 25—200°C. Основным недостатком этих опытов было то, что измерение давления пара под кристаллогидратом проводилось практически не в равновесных условиях (предварительные опыты показали, что равновесие не устанавливается даже через 140 часов). Для получения ориентировочных данных мы ограничились давлением, полученным при выдержке образцов при каждой температуре примерно одинаковое время. Полученные данные в координатах  $\lg P - 1/T$  приведены на рис. 2. Оцененные по наклону линий величины  $\Delta H$  процессы дегидратации кристаллогидрата оказались равными  $13,5 \pm 1$  ккал/моль и  $14,1 \pm 1$  ккал/моль для фторидов лантана и иттрия соответственно.

Примерно к таким же значениям теплоты дегидратации можно прийти на основании использования различного рода косвенных оценок.

Так, например, используя величину смещения частоты валентного колебания группы  $\text{O}-\text{H}$  в кристаллогидратах фторидов р. з. э. (упомянутый дополнительный максимум) по сравнению с частотой в газообразной воде, можно по эмпири-

ческой формуле, связывающей отклонение частоты колебания групп ОН в газообразной воде и в исследуемом веществе, установить энергию водородной связи. В нашем случае эта энергия на моль воды оказалась равной  $\sim 15,8$  ккал/моль. К величине энергии отщепления газообразной воды, примерно равной 14 ккал/моль, приводит использование эмпирического соотношения, предложенного Карапетьянцем [13].

Наконец, примерная оценка энергии дегидратации фторидов может быть сделана на основании использования хорошо известной температуры начала энергичного обезвоживания кристаллогидратов ( $\sim 200^\circ\text{C}$ ). Учитывая энтропийный член выражения  $\Delta H^0_T = T \Delta S^0_T$  по правилу Латимера и предполагая, что при  $t = 200^\circ\text{C}$  упругость разложения равна 1 атм., получаем  $4,58 \lg P = 0 = \Delta H^0_T - 473 \cdot \Delta S^0_T$ . Отсюда  $\Delta H^0_T = 14,5$  ккал/моль.

Несомненно, что вопрос, касающийся энергетики обезвоживания фторидов р. з. э., требует дальнейшего изучения.

Тем не менее на основании проведенных выше оценок и опытов по определению давления пара кристаллогидратов можно предположить, что эта энергия будет иметь порядок  $14 \pm 2$  ккал/моль газообразной воды или, принимая во внимание энергию сублимации жидкой воды ( $-9,7$  ккал/моль), получим теплоту дегидратации фторида р. з. э., равную  $4 \pm 2$  ккал/моль жидкой воды.

**Расчет энтальпий образования фторидов р. з. э.** Расчет энтальпий образования фторидов на основе калориметрических данных по теплотам реакции осаждения может быть проведен, если известны величины энтальпий образования остальных участников реакции.

Для растворов HCl эти данные имеются в справочной литературе [6]. Для HF мы также предпочли воспользоваться справочными величинами из [6], как общепринятыми. Наконец, теплоты образования хлоридов р. з. э. La, Ce, Pr, Nd, Gd, Er, Y заимствованы нами из [14, 15]. Для самария необходимая величина была взята из [16]. Характерной особенностью этих данных является наличие практически прямолинейной зависимости  $\Delta H^0_f$  хлорида р. з. э. от порядкового номера лантаноида.

Известно, что определение теплот образования хлоридов р. з. э., способных давать устойчивые двухвалентные соединения (Eu, Sm, Yb), связано с известными трудностями. В обзоре литературы отмечалось два типа закономерностей зависимости  $\Delta H^0$  образования галогенидов р. з. э. от состава: прямолинейная и экстремальная с экстремумом около Eu и Yb. Выбор одной из них как наиболее достоверной пока не может быть сделан. Поэтому для Sm, Eu, Er и Yb мы воспользовались значениями для теплот образования фторидов, что повлекло за собой введение двух значений теплот образования также и для фторидов.

Теплоты растворения хлоридов для большинства исследуемых нами р. з. э. имеются в литературе [14, 15]. Исключение составляет хлорид европия, для которого теплота растворения известна только при бесконечном разведении [17]. Некоторого специального рассмотрения требует и вопрос о теплоте растворения хлорида иттрия. Имеющиеся в литературе данные относятся к раствору  $\text{YCl}_3$ , полученному в присутствии кислоты [14]. Количество кислоты, прибавленное в исследуемый раствор, авторами работы [14] не приводится.

Нами были поставлены специальные опыты по изучению теплот растворения безводных хлоридов — европия и иттрия.

Хлориды синтезировались указанным выше методом [6]. В случае

$YCl_3$ , так как это соединение подвергается гидролизу, помимо теплоты растворения в воде, определялась теплота растворения в растворе  $HCl$  известной концентрации. Для проверки надежности измерений нами было проведено определение  $\Delta H$  растворения  $CeCl_3$ . Результаты опытов приведены в табл. 8. Сравнение может быть проведено только для хлорида  $CeCl_3$ , для которого имеет место хорошее согласие наших величин с данными работы [15].

Таблица 8

## Теплоты растворения некоторых безводных хлоридов в воде

Хлорид р. з. э.	Число молей р. з. хлорид.	Разбавл. обр. р-ра	Набл. эффект ( $\pm 0,5$ ккал.)	Теплота раст-вор., ккал/моль ( $\pm 0,2$ ккал)	$\Delta H$ раст. из лит.
$CeCl_3$	0,01442	1 : 3850	483,7	33,5	33,7
	0,00916	1 : 6050	309,1	33,7	33,8
	0,00869	1 : 6370	293,3	33,7	33,9
	0,00717	1 : 7730	243,2	33,9	33,9
	0,00453	1 : 12200	153,8	33,9	34,0
$EuCl_3$	0,01013	1 : 5470	414,7	40,8	—
	0,00976	1 : 5760	373,6	40,8	—
	0,00735	1 : 7750	305,4	41,0	—
	0,00080*	1 : 69400	33,1	41,5	—
	0,00066*	1 : 84000	27,2	41,5	—
	0,00327	1 : 17000	135,2	41,1	—
$YCl_3$	0,00570	1 : 9700	296,1	52,0	—
	0,00607	1 : 9100	314,9	51,9	—
	0,00234	1 : 23800	121,4	52,0	—
	0,00723**	1 : 7600	370,7	51,4	—
	0,000698**	1 : 7960	359,4	51,5	—
	0,00889***	1 : 6250	445,7	50,2	—

\* Ошибка этих опытов в  $\pm 0,5$  ккал/моль.

\*\* Опыты проводились в растворе 0,1  $HCl$ .

\*\*\* Опыт проводился в растворе 0,3  $HCl$ .

Таблица 9

## Теплоты образования фторидов редкоземельных элементов

Фторид р. з. э.	По реакции (5)	Из простых тел
$LaF_3$	$405,7 \pm 0,5$	$403,7 \pm 1,5$
$CeF_3$	$404,0 \pm 0,5$	$402,0 \pm 1,5$
$PrF_3$	$403,5 \pm 0,5$	$401,5 \pm 1,5$
$NdF_3$	$398,5 \pm 0,5$	$398,5 \pm 0,5$
$SmF_3$	$399,8 \pm 3,5$ (I)	$398,6 \pm 4,0$ (I)
$SmF_3$	$391,0 \pm 3,5$ (II)	$389,8 \pm 4,0$
$EuF_3$	(397,0) (I)	(395,8)
$EuF_3$	$375,0 \pm 3,5$ (II)	$373,8 \pm 4,0$
$GdF_3$	$397,5 \pm 0,5$	$397,5 \pm 0,5$
$ErF_3$	$391,4 \pm 0,5$	$388,6 \pm 2,0$
$YbF_3$	$385,3 \pm 0,5$	$382,1 \pm 2,0$
$YF_3$	$399,8 \pm 0,5$	$395,8 \pm 2,5$

Основным результатом наших опытов было получение данных по теплотам образования кристаллогидратов фторидов р. з. э. из простых тел и воды по реакции (5)



Эти данные приведены в табл. 9 и графе 2. Очевидно, что полученные величины не включают в себя ошибки, связанной с точностью в определении содержания воды в кристаллогидратах, и оценок энергии присоединения воды.

В табл. 9, графе 3 приведены теплоты образования безводных фторидов из простых тел, содержание воды в них принято в соответствии с данными анализа (табл. 6) и энергией присоединения молекулы воды, оцененной выше.

Случаи, когда опорные значения теплот образования хлоридов подчинялись прямолинейной зависимости, отмечены знаком (I), экстремальной — знаком (II).

Сопоставление наших величин с данными других авторов дается в литературном обзоре.

#### Литература

- [1] Г. И. Новиков, В. Д. Толмачева. ЖПХ, 38, 5, 1160 (1965). [2] J. Kury. U. S. At. En. Comm. U. S. R. L., 1953, 2271; Chem. Abstr., 48, 3834 (1954). [3] Г. И. Васильев, В. Л. Рублев, В. В. Серебренников. Тр. Томск. ун-та. Сер. хим., 185, 3, 55 (1965). [4] I. Weaver, W. Pardy. Anal. Chim. Acta, 20, 376 (1959). [5] A. Paul, L. Gallo, I. Van Camp. J. Phys. Chem., 65, 441 (1961). [6] Select. Val. Thermod. prop. U. S. Bur. Stand. Bull. 500 (1950). [7] F. Perrier. Journ. Phys et La Radium., ser. VII, 9, 9, sept (1938). [8] В. А. Мальцев, Ю. В. Гагаринский, М. М. Попов. ЖНХ, 5, 228 (1960). [9] Ch. Banks, K. Burke, I. O'Laughlin. Analyt. Chim. Acta, 19, 239 (1958). [10] Л. Р. Бацанова, Г. Н. Григорьева. Изв. СО АН СССР, 2, 115 (1962). [11] Л. Р. Бацанова, Г. Н. Григорьева, С. С. Бацанов. ЖСХ, 4 (1), 37 (1963). [12] Н. Д. Соколов. Усп. физ. наук, 57, 247 (1955). [13] М. Х. Карапетьянц. ЖФХ, 30, 3 (1956). [14] F. H. Spedding, I. P. Flynn. J. Am. Chem. Soc., 76, 6, 1474 (1954). [15] F. H. Spedding, C. F. Miller. J. Am. Chem. Soc., 74, 6, 4195 (1952). [16] R. Montgomery, T. Hubert. U. S. Bur. Mines. Rep. Investig. 5525. [17] C. Stubbfield, I. Rutledge, R. Phillips. J. Phys. Chem., 69, 3, 991 (1965).