

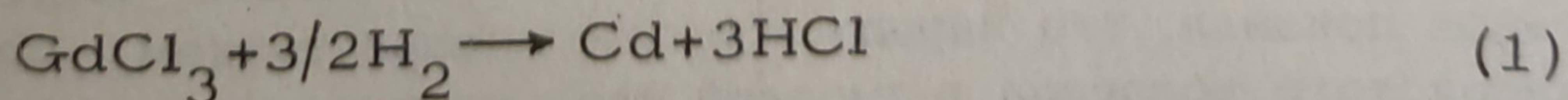
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РАСПЛАВА ХЛОРИДА ГАДОЛИНИЯ
С ПУЧКОМ ИОНИЗИРОВАННОГО ВОДОРОДА

Получение чистых металлов РЗЭ и их электронных аналогов - актиноидов из хлоридов является важной технической задачей.

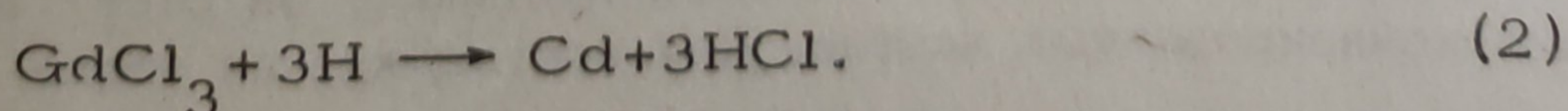
В литературе описаны различные методы получения РЗМ из их галогенидов [1,2]. Принципиально новый подход к получению тяжелых РЗЭ путем взаимодействия расплавов их галогенидов с пучком ионизированного водорода был использован нами в настоящей работе.

Гадолиний, имеющий 7 электронов на f-подуровне, образует наиболее прочные (из тяжелых лантаноидов) тригалогениды. Так, энергия атомизации $GdCl$, $GdCl_2$ и $GdCl_3$ (в ккал/моль) составляет соответственно $347,8 \pm 5$; $225,3 \pm 4,2$; $116,6 \pm 6$ [3]. Проявление аномальных (низших) валентностей для Gd не характерно. При изучении диаграммы состояния [4] $GdCl_3 - Gd$ было отмечено образование инконгруэнтно плавящегося соединения $GdCl_{1,6}$. Однако по изменению характера смещения рентгеновских линий К - серии для соединения $GdCl_2$ было доказано, что гадолиний проявляет валентное состояние, равное 3 [5]. По-видимому, в низших галогенидах проявляется связь металл-металл. Расчет константы равновесия для процесса восстановления $GdCl_3$ до $GdCl_2$ молекулярным водородом при $1273^\circ K$ [6] показал, что она равна $3 \cdot 10^{-12}$. Следовательно, прямое восстановление молекулярным водородом $GdCl_3$ невозможно.

Целью выполняемого нами исследования явилось выяснение возможности получения металла из $GdCl_3$ путем взаимодействия с пучком ионизированного водорода. Были проведены расчеты [7] изменения изобарно-изотермического потенциала от температуры (с учетом рабочего давления в объеме 10^{-6} мм рт.ст.) для процессов



и



Из полученных данных следует, что при $1273^{\circ}\text{K} = 374(1)$, а $\Delta G_{1273} = -61(2)$ ккал/моль⁻¹ восстановление GdCl_3 атомарным водородом принципиально возможно.

Хлорид гадолиния готовился по методике [8] и подвергался двойной дистилляции. Химическим и рентгенофазовым анализом был идентифицирован состав GdCl_3 . Эксперимент проводился на вакуумной установке с ионным источником дуо-плазмотронного типа, в который подавался водород. Пучок ионов водорода вытягивали, ускоряли и фокусировали в реакционную зону. Расплавленный GdCl_3 (при 650°C) в танталовом тигле помещался в реакционной зоне. В процессе восстановления контролировалась выделяющаяся газовая фаза на масс-спектрометре. Конечный продукт анализировался на содержание гадолиния, хлора. Затем проводился рентгенофазовый анализ на ДРОН-2.

Предварительными опытами были выбраны оптимальные значения ускоряющего напряжения, ионного тока и температуры, которые во всей серии опытов оставались постоянными.

Приводимые результаты относятся к изменению состава облученного продукта в зависимости от продолжительности взаимодействия расплава GdCl_3 с пучком ионизированного водорода. При определенной экспозиции облученный продукт имел состав 93% вес. Gd и 4% вес. Cl. Рентгенофазовым анализом было доказано наличие как металлического Gd, так и GdOCl . Образование оксихлорида является результатом недостаточной герметичности системы загрузки и выемки облученного продукта, а также сильной гигроскопичности безводного GdCl_3 . Образование металлического Gd наблюдалось также при воздействии ионизированного водорода на эвтектику состава $\text{GdCl}_3 + \text{MeCdCl}_4$ (Me=K, Na).

Важно отметить, что для восстановления GdCl_3 ионизированного водорода требуется на порядок меньше, чем это следует из уравнения реакции (2). Следовательно, наряду с восстановлением здесь протекает процесс прямого разрыва связи $\text{Gd}-\text{Cl}$ под воздействием энергии ускоренных частиц ионизированного водорода. Этот вывод подтвержден данными масс-спектрокопии. Масс-спектрокопический анализ выделившихся газов показал, что наряду с резким возрастанием содержания хлористого водорода в газовой фазе наблюдается присутствие значительного количества хлора. Можно предположить, что образование металла в основном протекает за счет воздействия ионизированных частиц. Для подтверждения этого расплав

$GdCl_3$ подвергался воздействию пучка ионизированного гелия. При этом также наблюдалось образование металлического гадолиния.

Л и т е р а т у р а

1. Большаков К.А. Химия и технология редких и рассеянных элементов, т. II. М., 1976, с. 140-147.
2. Следи́нг Ф., Дани А. Редкоземельные металлы. М., 1956, с. 125--171.
3. Червонный А.Д. Энергия атомизации РЗЭ. Препринт. ОИХФ, АН СССР. Черногоровка, 1975.
4. Мее J.E., Corbett L.D. *Inorg. Chem*, 1965, 4, р. 88.
5. Грушко Л.И. и др. Валентные состояния РЗЭ по данным о химическом смещении рентгеновских линий. Препринт. ЛИЯФ. Л., 1976.
6. Новиков Г.И., Поляченко О.Г. - ЖНХ., 1963, 8, с. 1567.
7. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. М., 1975, с. 451--455.
8. Репин С.А. Сборник статей РЗЭ. Получение безводных хлоридов РЗЭ. М., 1963, с. 71--74.