

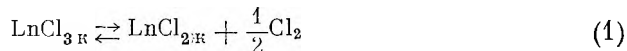
УДК 546.659'131 + 546.661'131 + 546.668'131 + 536.66 + 542.941 +  
+ 542.942.6 + 542.944

О. Г. ПОЛЯЧЕНОВ, Г. И. ПОВИКОВ

### ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ ТРИХЛОРИДОВ САМАРИЯ, ЕВРОПИЯ, ИТТЕРБИЯ

Среди галогенидов редкоземельных элементов (р.з.э.) низшей валентности давно известны устойчивые дихлориды самария, европия и иттербия [1, 2], однако экспериментально определенные термодинамические характеристики этих соединений почти полностью отсутствуют. Известны лишь calorиметрические данные по теплотам образования  $\text{SmCl}_2$  и  $\text{YbCl}_2$  [3]. В то же время имеются надежные данные по теплотам образования трихлоридов р.з.э. [4, 5], причем наблюдающаяся почти линейная зависимость теплот образования трихлоридов от порядкового номера р.з.э. позволяет с уверенностью найти не определенные экспериментально теплоты образования  $\text{SmCl}_3$  ( $-243$  ккал/моль),  $\text{EuCl}_3$  ( $-241$  ккал/моль),  $\text{YbCl}_3$  ( $-223$  ккал/моль). На основании этих данных, исследуя какую-либо реакцию с участием ди- и трихлоридов, можно считать термодинамические характеристики соответствующих дихлоридов.

С этой целью нами была выбрана простейшая реакция — диссоциация трихлорида с отщеплением хлора по схеме:



поскольку равновесное давление хлора над расплавленными  $\text{SmCl}_3$ ,  $\text{EuCl}_3$ ,  $\text{YbCl}_3$  при температурах до  $1000^\circ$  достаточно велико и может быть измерено с помощью метода с кварцевым мембраншным нуль-манометром [6].

$\text{SmCl}_3$  и  $\text{YbCl}_3$  получались хлорированием окислов (чистота не менее 99,5%), помещенных в фарфоровые лодочки, в трубчатой печи в токе хлора, насыщенного парами  $\text{CCl}_4$ , при температуре  $700-720^\circ$  в течение 10—15 ч (при навеске 4—5 г окисла). При получении  $\text{SmCl}_3$  необходимо в течение первых 6—8 ч поддерживать в печи температуру ниже температуры плавления  $\text{SmCl}_3$ , т. е.  $620-650^\circ$ , иначе окисел хлорируется не полностью. Некоторые трудности возникают лишь при получении  $\text{EuCl}_3$  ввиду его низкой температуры плавления и значительного равновесного давления хлора. При использовании  $\text{CCl}_4$  реакция хлорирования идет с достаточной скоростью лишь выше  $600-620^\circ$ , т. е. когда  $\text{EuCl}_3$  уже находится в расплавленном состоянии. В то же время опыт показал, что первоначально хлорирование обязательно должно вестись ниже температуры плавления соответствующего хлорида. Поэтому  $\text{EuCl}_3$  получался хлорированием окисла  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (чистота не менее 99,5%), находящегося в кварцевой лодочке, в токе хлора, насыщенного парами  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  первоначально при температуре  $550-600^\circ$  (10 час при навеске окисла 0,5—1 г), а затем при температуре  $600-650^\circ$  (5 час). Полученный сплавленный трихлорид был темно-зеленого цвета. Измельченный  $\text{EuCl}_3$  дополнительно прогревался в токе хлора, насыщенного парами  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ , при температуре  $550-570^\circ$  в течение 5 ч. Полученный  $\text{EuCl}_3$  представляет собой кристаллическое вещество лимонно-желтого цвета. Присутствие производных серы в продукте не было обнаружено.

В табл. 1 приведены результаты химического анализа полученных хлоридов, а также их температуры плавления.

Следует отметить, что приведенная в табл. 1 температура плавления  $\text{EuCl}_3$  является заниженной вследствие образования некоторого количества  $\text{EuCl}_2$  (порядка 3—4 мол. %) при частичной диссоциации  $\text{EuCl}_3$ . Присутствие хлора в термографической ампуле заметно на глаз. Экстраполяция на чистый  $\text{EuCl}_3$  дает температуру плавления  $628^\circ$ .

Все операции с полученными хлоридами производились в атмосфере аргона или в вакууме. Навеска трихлорида загружалась в мембранную камеру, которая откачивалась до давления  $10^{-2}$  мм рт. ст. и отпаивалась. Объем мембранной камеры определялся заранее по весу налитой воды. Равномерный нагрев мембранной камеры в опытах обеспечивался массивным блоком из нержавеющей стали. Температура измерялась Pt —

Таблица 1

Результаты химического анализа и температуры плавления исходных хлоридов

Хлорид	% Cl, теоретически	% Cl, экспериментально ( $\pm 0,05\%$ )	% Ln, теоретически	% Ln, экспериментально ( $\pm 0,1\%$ )	Температура плавления, °C	
					наши данные $\pm 2$	данные [7]
SmCl <sub>3</sub>	41,43	41,40	58,57	58,4	677	677—686
EuCl <sub>3</sub>	41,17	41,16	58,83	58,7	618	623
YbCl <sub>3</sub>	38,07	38,06	61,93	61,7	866	836—880

Pt/Rh термопарой с точностью  $\pm 1^\circ$ . Термопара была градуирована по стандартной термопаре, максимальное отклонение от табличных значений не превышало  $2^\circ$ . Давление измерялось с точностью  $\pm 0,5$  мм. рт. ст.

Константа равновесия реакции (1) имеет вид:

$$K = \frac{a_{\text{LnCl}_2} \cdot p_{\text{Cl}_2}^2}{a_{\text{LnCl}_3}} \quad (2)$$

Выражаем число молей образовавшегося в расплаве LnCl<sub>2</sub> через число молей хлора, находящегося в равновесии над расплавом в мембранной камере:

$$p_{\text{Cl}_2} V = n_{\text{Cl}_2} RT \text{ и } n_{\text{LnCl}_2} = 2n_{\text{Cl}_2} = \frac{2p_{\text{Cl}_2} V}{RT} \quad (3)$$

где  $V$  — объем мембранной камеры (обычно 10—20 мл). Пусть  $n_0$  — исходное число молей LnCl<sub>3</sub>. Тогда равновесная концентрация LnCl<sub>2</sub> равна (в мольных долях)  $\frac{n_{\text{LnCl}_2}}{n_0}$ , а LnCl<sub>3</sub> —  $\frac{n_0 - n_{\text{LnCl}_2}}{n_0}$ . Принимая активности равными концентрациям, подставляя полученные выражения для равновесных концентраций LnCl<sub>2</sub> и LnCl<sub>3</sub> в уравнение (2) и используя уравнение (3), получаем уравнение

$$K = \frac{2V p_{\text{Cl}_2}^2}{RT n_0 - 2p_{\text{Cl}_2} V} \quad (4)$$

выражающее константу равновесия через измеряемые в опыте величины. При больших навесках трихлорида (малые значения  $\frac{V}{n_0}$ ) можно пренебречь вторым членом в знаменателе уравнения (4). Тогда

$$K = \frac{2V \cdot p_{\text{Cl}_2}^2}{R n_0 \cdot T} \quad (5)$$

Уравнение (5) было использовано при расчете константы диссоциации SmCl<sub>3</sub> и YbCl<sub>3</sub>. Было проведено три опыта с SmCl<sub>3</sub>, в двух из них SmCl<sub>3</sub> находился в контакте с кварцем; результаты этих опытов хорошо совпадают друг с другом, несмотря на разные значения  $\frac{V}{n_0}$  (табл. 2). В третьем опыте, когда SmCl<sub>3</sub> был помещен внутри платинового тигля, константа равновесия получилась сильно завышенной. Мы предполагаем, что это

связано с появлением в мембранной камере летучего при высоких температурах монохлорида платины [8].

В случае  $\text{EuCl}_3$  равновесное давление хлора настолько велико, что приходится брать малую навеску  $\text{EuCl}_3$ , когда уже нельзя пренебрегать концентрацией дихлорида в расплаве. В этом случае константа равновесия рассчитывалась по уравнению (4).

Таблица 2

Характеристики равновесия  $\text{LnCl}_{3\text{ж}} \rightleftharpoons \text{LnCl}_{2\text{ж}} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2$

Хлорид р.з.э.	$\frac{V}{n_0}$ , л/моль	Интервал измерения, °С	$\lg K = A - B/T - C \lg T$			Температура 900°	
			A	B	C	$\Delta H$ , ккал	$\Delta S$ , э.е.
$\text{SmCl}_3$	11,7	715—976	22,908	8856	6,0	26,4	8,5
$\text{SmCl}_3$	3,9	703—968	23,142	9050	6,0	27,3	9,6
$\text{EuCl}_3$	55,0	602—950	22,902	5625	6,0	11,6	8,5
$\text{YbCl}_3$	3,0	876—961	23,176	8337	6,0	24,0	9,7

Приведенные в табл. 2 уравнения для зависимости константы равновесия реакции (1) от температуры составлены с учетом  $\Delta C_p$  этой реакции. Расчет  $\Delta C_p$  основывался на следующих данных: для хлора  $C_{p\text{ж}}^0 = 8,6$  ккал/моль·град [9] и мало зависит от температуры; теплоемкость дихлоридов мало зависит от температуры и средняя теплоемкость (25—900°) принята такой же, какую имеют  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$  [9], т. е. 19 ккал/моль·град; теплоемкость трихлоридов р.з.э. сильно меняется с температурой, средняя теплоемкость некоторых трихлоридов р.з.э. измерена Р. Б. Добротиним и А. Л. Фокеевой и составляет около 34 ккал/моль·град. Отсюда  $\Delta C_p$  реакции (1) равна —12 ккал/град в температурном интервале 25—900°. Это значение  $\Delta C_p$  использовано нами для расчета стандартной теплоты образования  $\Delta H_{298}^0$  дихлоридов  $\text{SmCl}_2$ ,  $\text{EuCl}_2$ ,  $\text{YbCl}_2$  и абсолютной энтропии  $S_{298}^0$  соответствующих трихлоридов (табл. 3). Значение  $S_{298}^0$  для дихлоридов рассчитано по методу аддитивности и принято равным 32 э.е. для всех дихлоридов. При расчете  $\Delta S_{298}^0$  образования хлоридов значение  $S_{298}^0$  редкоземельных металлов было принято равным 14 э.е.

Таблица 3

Термодинамические характеристики три- и дихлоридов самария, европия, иттербия

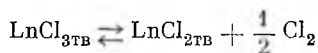
Элемент	Трихлориды			Дихлориды		
	$\Delta H_{298}^0$ , ккал/моль	$S_{298}^0$ , э.е.	$\Delta S_{298}^0$ , э.е.	$\Delta H_{298}^0$ , ккал/моль	$S_{298}^0$ , э.е.	$\Delta S_{298}^0$ , э.е.
Sm	—243	34	—60	—203	32	—35
Eu	—241	34	—60	—217	32	—35
Yb	—223	33	—61	—186	32	—35

Полученное нами значение теплоты образования  $\text{YbCl}_2$  хорошо совпадает с величиной —184,5 ккал/моль, определенной калориметрически [3]. Для теплоты образования  $\text{EuCl}_2$  в литературе имеется лишь оценочная величина Брюэра —210 ± 7 ккал/моль [10]. Определенная нами теплота образования  $\text{SmCl}_2$  совпадает с оценкой Брюэра —203 ± 7 ккал/моль [10] и несколько превышает величину —195,6 ккал/моль, полученную калориметрически [3].

Полученные данные позволяют рассмотреть некоторые равновесия с участием ди- и трихлоридов самария, европия, иттербия.

При синтезе трихлоридов  $\text{SmCl}_3$ ,  $\text{EuCl}_3$ ,  $\text{YbCl}_3$  безводные хлориды р.з.э. обычно получают хлорирующим обжигом соответствующих окислов. При этом в случае хлоридов  $\text{SmCl}_3$ ,  $\text{EuCl}_3$ ,  $\text{YbCl}_3$  возникает опасность их частичной диссоциации и образования дихлоридов в качестве примеси. Рассмотрим использованный нами метод хлорирования в токе хлора ( $p_{\text{Cl}_2} \approx 1 \text{ атм}$ ), насыщенного парами  $\text{CCl}_4$  или  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ . В этих условиях из приведенного выше выражения для константы равновесия (2) получаем:  $c_{\text{LnCl}_3} \approx K$ . Тогда вблизи температуры плавления соответствующих трихлоридов расплавленные трихлориды будут содержать следующие количества дихлоридов мол. %:  $\text{SmCl}_3$  — 0,005;  $\text{EuCl}_3$  — 8;  $\text{YbCl}_3$  — 0,1. Таким образом, в указанных условиях  $\text{SmCl}_3$  и  $\text{YbCl}_3$  получают достаточно чистыми, даже если хлорирование велось в расплаве.  $\text{EuCl}_3$ , который ввиду его низкой температуры плавления обычно получают в сплавленном состоянии, необходимо измельчать и прогревать в токе хлора, не доводя, однако, до плавления. Твердый  $\text{EuCl}_2$ , как будет показано ниже, должен при этом полностью превратиться в  $\text{EuCl}_3$ . В приведенных выше расчетах не учитывается возможность образования твердых растворов  $\text{LnCl}_2$  в  $\text{LnCl}_3$ .

Рассмотрим вопрос о диссоциации твердых  $\text{SmCl}_3$ ,  $\text{EuCl}_3$ ,  $\text{YbCl}_3$  по схеме



Этот процесс может иметь существенное значение при изучении сублимации рассматриваемых хлоридов. Давление хлора над трихлоридами рассчитывалось по уравнению:  $\lg p_{\text{мм.рт.ст.}} = 2 \lg K_p + 2,88$ . Вблизи температур плавления рассматриваемых хлоридов  $\Delta F^0$  плавления близко к нулю, т. е. для расчета  $K_p$  реакции можно использовать уравнения для константы диссоциации расплавленных трихлоридов (табл. 2). При температуре  $620^\circ$  равновесное давление хлора над твердыми трихлоридами получается порядка:  $\text{SmCl}_3$  —  $5 \cdot 10^{-7} \text{ мм рт. ст.}$ ;  $\text{EuCl}_3$  —  $5 \text{ мм рт. ст.}$ ;  $\text{YbCl}_3$  —  $2 \cdot 10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$  Таким образом, твердые  $\text{SmCl}_3$  и  $\text{YbCl}_3$  диссоциируют с трудом, равновесное давление насыщенного пара  $\text{SmCl}_3$  и  $\text{YbCl}_3$  на несколько порядков превышает равновесное давление хлора, что позволяет исследовать их процесс сублимации, например эффузионным методом.  $\text{EuCl}_3$  в вакууме разлагается, что, по-видимому, может лечь в основу синтеза  $\text{EuCl}_2$ .

Равновесное давление хлора над расплавленными  $\text{SmCl}_3$ ,  $\text{EuCl}_3$ ,  $\text{YbCl}_3$  намного превышает равновесное давление насыщенного пара этих трихлоридов. Для приближенных расчетов можно использовать приводимые ниже уравнения для давления насыщенного пара над жидкими трихлоридами. Они получены путем интерполяции данных для хлоридов  $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{PrCl}_3$ ,  $\text{NdCl}_3$ ,  $\text{ErCl}_3$ , найденных нами при температурах  $1100$ — $1400^\circ$ .

$$\text{SmCl}_{3\text{ж}}, \lg p_{\text{мм.рт.ст.}} = 41,82 - \frac{17450}{T} - 9,061 \lg T$$

$$\text{EuCl}_{3\text{ж}}, \lg p_{\text{мм.рт.ст.}} = 41,79 - \frac{17300}{T} - 9,061 \lg T$$

$$\text{YbCl}_{3\text{ж}}, \lg p_{\text{мм.рт.ст.}} = 41,65 - \frac{16380}{T} - 9,061 \lg T$$

Рассмотрим процессы восстановления  $\text{SmCl}_3$ ,  $\text{EuCl}_3$ ,  $\text{YbCl}_3$  водородом:  $\text{LnCl}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{LnCl}_2 + \text{HCl}$  которые являются обычным способом получения  $\text{SmCl}_2$ ,  $\text{EuCl}_2$ ,  $\text{YbCl}_2$  [1, 2]. Изменение свободной энергии  $\Delta F^0$  реакции восстановления твердых  $\text{SmCl}_3$ ,  $\text{EuCl}_3$ ,  $\text{YbCl}_3$  водородом составляет при температуре  $620^\circ$  соответственно  $-5$ ;  $-20$ ;  $-9 \text{ ккал}$ , т. е. восстановление должно идти до конца. Однако, если учесть образование в системах  $\text{LnCl}_3$  —  $\text{LnCl}_2$  промежуточного соединения типа  $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{LnCl}_2$  (такие соединения были нами обнаружены в системах  $\text{NdCl}_3$  —  $\text{NdCl}_2$  и  $\text{SmCl}_3$  —

$\text{SmCl}_2$ ), то возможность полного восстановления твердого  $\text{SmCl}_3$  делается сомнительной. Восстановление в расплаве теоретически должно идти до конца даже в случае менее устойчивых дихлоридов, например  $\text{NdCl}_2$ . Однако практически таким способом трудно получить даже чистый  $\text{SmCl}_2$ , так как реакция восстановления идет слишком медленно.  $\text{EuCl}_2$  и  $\text{YbCl}_2$  получаются достаточно быстро, однако более удобным способом их получения может явиться восстановление  $\text{EuCl}_3$  и  $\text{YbCl}_3$  некоторыми металлами, например  $\text{Zn}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Sn}$ , образующими легколетучие хлориды.

### ВЫВОДЫ

1. Статическим методом с кварцевым мембранным нуль-манометром измерено давление диссоциации расплавленных  $\text{SmCl}_3$ ,  $\text{EuCl}_3$ ,  $\text{YbCl}_3$ . Вычислены значения константы диссоциации.

2. Из полученных данных вычислены с учетом средних значений теплотемкостей компонентов стандартные теплоты и энтропии образования ди- и трихлоридов самария, европия, иттербия. Получено удовлетворительное согласие с имеющимися в литературе данными.

3. Произведены расчеты для некоторых равновесий с участием ди- и трихлоридов самария, европия, иттербия.

### Литература

1. G. Jantsch, H. Rüping, W. Kunze. Z. anorg. Chem., **161**, 210 (1927).
2. G. Jantsch, N. Scalla, H. Grubitsch. Z. anorg. Chem., **216**, 75 (1933).
3. G. K. Machlan, C. T. Stubblefield, L. Eyring. J. Amer. Chem. Soc., **77**, 2975 (1955).
4. F. H. Spedding, C. F. Miller. J. Amer. Chem. Soc., **74**, 4195 (1952).
5. F. H. Spedding, J. P. Flynn. J. Amer. Chem. Soc., **76**, 1474 (1954).
6. Г. И. Новиков, А. В. Суворов. Заводск. лаборатория, **25**, 750 (1959).
7. В. В. Серебренников. Химия редкоземельных элементов. Изд. Томск. ун-та, Томск, 1959, т. 1.
8. С. А. Щукарев, М. А. Оранская, Т. С. Шемякина. Ж. неорганической химии, **1**, 17 (1956).
9. Краткий справочник физико-химических величин (под ред. К. П. Мищенко, А. А. Радвеля), Госхимиздат, Ленинград, 1959.
10. L. L. Quill. The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials, 1950.

Ленинградский государственный  
университет  
Химический факультет

Поступила в редакцию  
8 февраля 1963 г.