

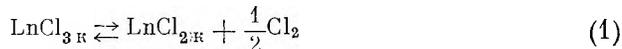
УДК 546.659'131 + 546.661'131 + 546.668'131 + 536.66 + 542.941 +
+ 542.942.6 + 542.944

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 SmCl_2 и 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 SmCl_3 (-243 ккал/моль), EuCl_3 (-241 ккал/моль), 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 SmCl_3 , EuCl_3 , YbCl_3 при температурах до 1000° достаточно велико и может быть измерено с помощью метода с кварцевым мембраным нуль-манометром [6].

SmCl_3 и YbCl_3 получались хлорированием окислов (чистота не менее 99,5%), помещенных в фарфоровые лодочки, в трубчатой печи в токе хлора, насыщенного парами CCl_4 , при температуре $700-720^\circ$ в течение 10—15 ч (при навеске 4—5 г окисла). При получении SmCl_3 необходимо в течение первых 6—8 ч поддерживать в печи температуру ниже температуры плавления SmCl_3 , т. е. $620-650^\circ$, иначе окисел хлорируется не полностью. Некоторые трудности возникают лишь при получении EuCl_3 ввиду его низкой температуры плавления и значительного равновесного давления хлора. При использовании CCl_4 реакция хлорирования идет с достаточной скоростью лишь выше $600-620^\circ$, т. е. когда 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 EuCl_3 получался хлорированием окисла Eu_2O_3 (чистота не менее 99,5%), находящегося в кварцевой лодочке, в токе хлора, насыщенного парами S_2Cl_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 EuCl_3 дополнительно прогревался в токе хлора, насыщенного парами S_2Cl_2 , при температуре $550-570^\circ$ в течение 5 ч. Полученный 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 EuCl_3 является заниженной вследствие образования некоторого количества EuCl_2 (порядка 3—4 мол. %) при частичной диссоциации EuCl_3 . Присутствие хлора в термографической ампуле заметно на глаз. Экстраполяция на чистый EuCl_3 дает температуру плавления 628° .

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 ± 2	данные [7]
SmCl ₃	41,43	41,40	58,57	58,4	677	677—686
EuCl ₃	41,17	41,16	58,83	58,7	618	623
YbCl ₃	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° . 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 LnCl₂ через число молей хлора, находящегося в равновесии над расплавом в мембранной камере:

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

где V — объем мембранной камеры (обычно 10—20 мл). Пусть n_0 — исходное число молей LnCl₃. Тогда равновесная концентрация LnCl₂ равна (в мольных долях) $\frac{n_{\text{LnCl}_2}}{n_0}$, а LnCl₃ — $\frac{n_0 - n_{\text{LnCl}_2}}{n_0}$. Принимая активности равными концентрациям, подставляя полученные выражения для равновесных концентраций LnCl₂ и LnCl₃ 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 SmCl₃ и YbCl₃. Было проведено три опыта с SmCl₃, в двух из них SmCl₃ 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 SmCl₃ 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 EuCl_3 равновесное давление хлора настолько велико, что приходится брать малую навеску 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	ΔH , ккал	ΔS , э.е.
SmCl_3	11,7	715—976	22,908	8856	6,0	26,4	8,5
SmCl_3	3,9	703—968	23,142	9050	6,0	27,3	9,6
EuCl_3	55,0	602—950	22,902	5625	6,0	11,6	8,5
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 ΔC_p этой реакции. Расчет ΔC_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 CaCl_2 , 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 ΔC_p реакции (1) равна —12 ккал/град в температурном интервале 25—900°. Это значение ΔC_p использовано нами для расчета стандартной теплоты образования ΔH_{298}^0 дихлоридов SmCl_2 , EuCl_2 , 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 ΔS_{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

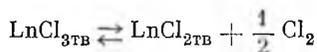
Элемент	Трихлориды			Дихлориды		
	ΔH_{298}^0 , ккал/моль	S_{298}^0 , э.е.	ΔS_{298}^0 , э.е.	ΔH_{298}^0 , ккал/моль	S_{298}^0 , э.е.	ΔS_{298}^0 , э.е.
Sm	—243	34	—60	—203	32	—35
Eu	—241	34	—60	—217	32	—35
Yb	—223	33	—61	—186	32	—35

Полученное нами значение теплоты образования YbCl_2 хорошо совпадает с величиной —184,5 ккал/моль, определенной калориметрически [3]. Для теплоты образования EuCl_2 в литературе имеется лишь оценочная величина Брюэра —210 ± 7 ккал/моль [10]. Определенная нами теплота образования 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 SmCl_3 , EuCl_3 , YbCl_3 безводные хлориды р.з.э. обычно получают хлорирующим обжигом соответствующих окислов. При этом в случае хлоридов SmCl_3 , EuCl_3 , 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 CCl_4 или S_2Cl_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. %: SmCl_3 — 0,005; EuCl_3 — 8; YbCl_3 — 0,1. Таким образом, в указанных условиях SmCl_3 и YbCl_3 получают достаточно чистыми, даже если хлорирование велось в расплаве. 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 EuCl_2 , как будет показано ниже, должен при этом полностью превратиться в EuCl_3 . В приведенных выше расчетах не учитывается возможность образования твердых растворов LnCl_2 в LnCl_3 .

Рассмотрим вопрос о диссоциации твердых SmCl_3 , EuCl_3 , 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 ΔF^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° равновесное давление хлора над твердыми трихлоридами получается порядка: SmCl_3 — $5 \cdot 10^{-7} \text{ мм рт. ст.}$; EuCl_3 — 5 мм рт. ст. ; YbCl_3 — $2 \cdot 10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$ Таким образом, твердые SmCl_3 и YbCl_3 диссоциируют с трудом, равновесное давление насыщенного пара SmCl_3 и YbCl_3 на несколько порядков превышает равновесное давление хлора, что позволяет исследовать их процесс сублимации, например эффузионным методом. EuCl_3 в вакууме разлагается, что, по-видимому, может лечь в основу синтеза EuCl_2 .

Равновесное давление хлора над расплавленными SmCl_3 , EuCl_3 , 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 LaCl_3 , CeCl_3 , PrCl_3 , NdCl_3 , ErCl_3 , найденных нами при температурах 1100 — 1400° .

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

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

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

Рассмотрим процессы восстановления SmCl_3 , EuCl_3 , YbCl_3 водородом: $\text{LnCl}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{LnCl}_2 + \text{HCl}$ которые являются обычным способом получения SmCl_2 , EuCl_2 , YbCl_2 [1, 2]. Изменение свободной энергии ΔF^0 реакции восстановления твердых SmCl_3 , EuCl_3 , YbCl_3 водородом составляет при температуре 620° соответственно -5 ; -20 ; -9 ккал , т. е. восстановление должно идти до конца. Однако, если учесть образование в системах LnCl_3 — LnCl_2 промежуточного соединения типа $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{LnCl}_2$ (такие соединения были нами обнаружены в системах NdCl_3 — NdCl_2 и SmCl_3 —

SmCl_2), то возможность полного восстановления твердого SmCl_3 делается сомнительной. Восстановление в расплаве теоретически должно идти до конца даже в случае менее устойчивых дихлоридов, например NdCl_2 . Однако практически таким способом трудно получить даже чистый SmCl_2 , так как реакция восстановления идет слишком медленно. EuCl_2 и YbCl_2 получаются достаточно быстро, однако более удобным способом их получения может явиться восстановление EuCl_3 и YbCl_3 некоторыми металлами, например Zn , Al , Sn , образующими легколетучие хлориды.

ВЫВОДЫ

1. Статическим методом с кварцевым мембранным нуль-манометром измерено давление диссоциации расплавленных SmCl_3 , EuCl_3 , 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.