

ГРАФИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ТЕПЛОТ ОБРАЗОВАНИЯ
И ХАРАКТЕРИСТИКА КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ
ОКСИХЛОРИДОВ ТИПА $\text{Ln}_3\text{O}_4\text{Cl}$

В плане термодинамических свойств среди оксихлоридов редкоземельных элементов (р.з.э.) довольно хорошо изучены оксихлориды типа LnOCl [1-5]. В отношении тетраоксихлоридов лантаноидов в литературе [3] имеются данные по стандартной теплоте образования только тетраоксихлорида иттрия.

Поэтому целью настоящей работы является оценка стандартных теплот образования тетраоксихлоридов р.з.э. графическим методом.

Известно, что оксихлориды можно рассматривать как соединения, полученные из окислов и хлоридов, взятых в определенных соотношениях. Для оксихлорида LnOCl это соотношение составляет $\frac{2}{3} \text{LnO}_{1,5}$ и $\frac{1}{3} \text{LnCl}_3$, а для $\text{Ln}_3\text{O}_4\text{Cl}$ - $\frac{8}{3} \text{LnO}_{1,5}$ и $\frac{1}{3} \text{LnCl}_3$. Это означает, что мольная доля $\text{LnO}_{1,5}$ в соединении будет равна $\frac{2}{3}$ (или 0,667) для LnOCl и $\frac{8}{9}$ (или 0,889) для $\text{Ln}_3\text{O}_4\text{Cl}$.

Если в декартовой системе координат нанести на ось абсцисс отрезок, крайними точками которого будут $\text{LnO}_{1,5}$ и LnCl_3 , между ними расположатся точки, отвечающие составам оксихлоридов LnOCl и $\text{LnO}_{1,33}\text{Cl}_{0,33}$.

При этом на оси ординат наносятся характеристики свойств (в нашем случае значения теплот образования хлорида LnCl_3 , оксида $\text{LnO}_{1,5}$ и оксихлорида LnOCl).

Полученный график зависимости "теплота образования - состав" (рис. 1) может быть использован для оценки значений теплот образования оксихлоридов.

Современный термохимический анализ по изолиниям соединений, относящихся к одному и тому же семейству, но отличающихся по составу, наиболее полно разработан С.А. Шукаревым и его школой [5].

В основе этого метода лежит идея монотонности изменения теплот образования соединений в зависимости от их состава. С этих позиций точка для неизвестного значения $H_{f,298}^{\circ}$ $\text{LnO}_{1,33}\text{Cl}_{0,33}$ должна располагаться на монотонной линии,

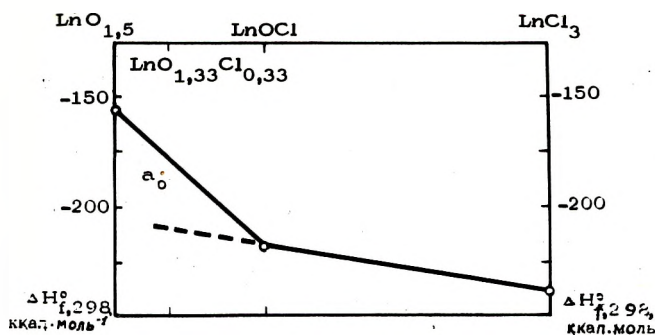


Рис. 1. Иллюстрация графического метода расчета стандартных энтальпий образования тетраоксихлоридов лантаноидов.

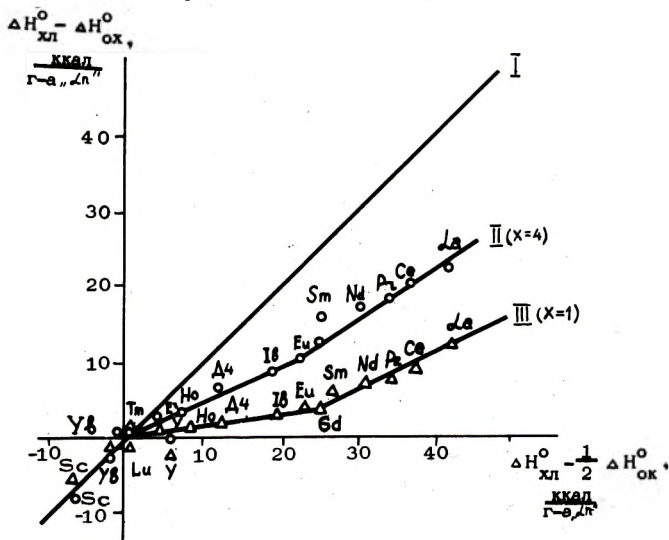


Рис. 2. Соотношение между энергиями связей (ккал/г-ат Ln) в оксидах, хлоридах, оксихлоридах типа LnOCl и $\text{Ln}_3\text{O}_4\text{Cl}$.

Т а б л. 1. Стандартные теплоты образования тетраоксихлоридов р.з.э. ($\text{Ln}_3\text{O}_4\text{Cl}$)

Ln	$-\Delta H_{f,298}^{\circ}$ ккал/г. а Ln	Ln	$-\Delta H_{f,298}^{\circ}$ ккал/г. а Ln	Ln	$-\Delta H_{f,298}^{\circ}$ ккал/г. а Ln
Sc	229 ± 1	Sm	230 ± 5	Er	228 ± 1
Y	233 ± 1	Eu	209 ± 6	Tm	227 ± 1
La	234 ± 8	Gd	227 ± 6	Yb	217 ± 1
Ce	233 ± 8	Tb	228 ± 5	Lu	224 ± 1
Pr	233 ± 7	Dy	228 ± 3		
Nd	232 ± 7	Ho	229 ± 2		

соединяющей справа и слева от нее точки известных значений теплот образования $\text{LnO}_{1,5}$, LnCl_3 , LnOCl . Но так как $\text{LnO}_{1,33}\text{Cl}_{0,33}$ по составу располагаются между $\text{Ln}_{1,5}$ и LnOCl , значение теплоты образования должно находиться на графике в промежутке между значениями $\Delta H_{f,298}^{\circ} \text{LnO}_{1,5}$ и $\Delta H_{f,298}^{\circ} \text{LnOCl}$. В плане оценки здесь возможны два предельных случая: когда эта точка лежит на прямой между $\text{LnO}_{1,5}$ и LnOCl и когда на продолжении линии, соединяющей точки LnOCl и LnCl_3 . Располагаться выше и ниже этих линий неизвестная точка, по-видимому, не может, так как в этом случае нарушается условие монотонности. Не имея объективной возможности отдать преимущество ни одному из этих вариантов, мы допускаем, что истинное значение $\Delta H_{f,298}^{\circ} \text{LnO}_{1,33}\text{Cl}_{0,33}$ должно находиться в промежутке между этими двумя предельными значениями (точка "а" рис. 1) и в простейшем случае принимать среднеарифметическое значение. При использовании графика (рис. 1) нами были оценены значения $\Delta H_{f,298}^{\circ} \text{LnO}_{1,33}\text{Cl}_{0,33}$ для скандия, иттрия, лантана и р.з.э., которые сведены в табл. 1. Допустимое отклонение оценочной величины будет определяться половиной расстояния между прямыми $\text{LnO}_{1,5}$ и LnOCl и продолжением линии, соединяющей точки LnOCl и LnCl_3 на графике.

Принятый метод расчета стандартных теплот образования тетраоксихлоридов лантаноидов дает хорошее согласие с экспериментальными данными. Так, рассчитанное нами значение $\Delta H_{f,298}^{\circ} \text{Y}_3\text{O}_4\text{Cl}$ ($699 \pm 2,4$ ккал/моль) совпадает с приведенной в литературе [3] величиной ($699 \pm 1,5$ ккал/моль).

Представление о кислотно-основных свойствах оксихлоридов связано с тем, что кислород и хлор по своему положению в периодической системе являются диагональными аналогами.

Как хлор, так и кислород в соединениях с электроположительными элементами электроотрицательны. Однако такие характеристики, как сродство к электрону и поляризирующая способность, у них различны. Поэтому при соединении хлора с электроположительными элементами, легко отдающими электроны, за счет кулоновского взаимодействия образуется очень прочная ионная связь. При соединении же кислорода с этими металлами невозможно достигнуть той же степени ионности, так как притянуть два электрона и стать дважды отрицательно

заряженным ионом кислород не в состоянии. В результате металл присоединяется к кислороду за счет перекрывания электронных облаков с образованием полярной ковалентной связи.

Сравнивая с энергетической точки зрения соединения щелочных металлов с хлором и кислородом, можно сделать вывод о том, что в случае ионной связи (где главной составляющей являются ионные силы притяжения, т.е. кулоновское взаимодействие) соединение с хлором будет более прочным, чем в случае соединения с кислородом (где кулоновское взаимодействие незначительно).

Иная картина наблюдается при взаимодействии кислорода и хлора с неметаллами, обладающими небольшим сродством к электрону, но высоким ионизационным потенциалом. При соединении атомов кислорода с атомами неметалла на химическую связь будет оказывать влияние в большей мере не сродство к электрону, а поляризующее действие "жесткого" атома кислорода на присоединяемый к нему элемент. За счет такой поляризации электронное облако присоединяемого элемента деформируется, что способствует упрочению связи.

Что же касается хлора, то у него более "рыхлая" электронная оболочка, чем у кислорода, и он не может оказывать столь сильного поляризующего действия на присоединяемый атом неметалла. Поэтому по сравнению с кислородными соединениями хлора с неметаллами будут менее устойчивы.

Таким образом, если мы сравниваем между собой окислы и хлориды, то соотношение между теплотой образования хлорида и окисла может служить критерием кислотно-основных свойств. При этом термодинамическим критерием кислотно-основных свойств может служить разность теплот образования окисла и хлорида.

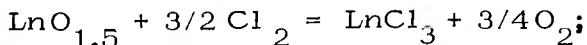
Мы поставим перед собой задачу дать характеристику кислотно-основных свойств оксихлоридов $\text{Ln}_3\text{O}_4\text{Cl}$ редкоземельных элементов.

Следует отметить, что в отношении традиционной для редкоземельных элементов формы LnOCl эта задача неоднократно рассматривалась в литературе [2,4].

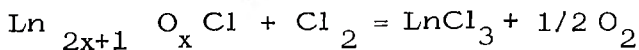
Встает вопрос не только о том, как изменяются кислотно-основные свойства оксихлоридов, но и о их месте среди окислов и хлоридов, а также оксихлоридов состава ZnOCl , об их относительной устойчивости. Для ответа на эти вопросы воспользуемся графиком, приведенным на рис. 2. На графике разности $\Delta H_{\text{хл}}^{\circ} - \Delta H_{\text{ок}}^{\circ}$ и $\Delta H_{\text{хл}}^{\circ} - 1/2\Delta H_{\text{ок}}^{\circ}$, которым отве-

чают оси ординат и абсцисс, характеризуются следующие химические процессы:

для разности $\Delta H_{\text{хл}}^{\circ} - 1/2 \Delta H_{\text{ок}}^{\circ}$:



для разности $\Delta H_{\text{хл}}^{\circ} - \Delta H_{\text{ок}}^{\circ}$:



(x принимает значения целых чисел).

При расчете разностей $\Delta H_{\text{хл}}^{\circ} - \Delta H_{\text{ок}}^{\circ}$ и $\Delta H_{\text{хл}}^{\circ} - 1/2 \Delta H_{\text{ок}}^{\circ}$ нами использовались сглаженные значения теплот образования, полученные из анализа кривых зависимости теплоты образования указанных соединений от порядкового номера элемента.

Сплошная линия I, проведенная через начало координат и разделяющая график на две равные части, характеризует условие, когда энергетические характеристики и кислотно-основные свойства окисла и оксихлорида будут одинаковыми. Расположение точки ниже или выше этой линии будет соответствовать оксихлориду, прочность которого выше хлорида или окисла. Отрицательная область значений $\Delta H_{\text{хл}}^{\circ} - \Delta H_{\text{ок}}^{\circ}$ и $\Delta H_{\text{хл}}^{\circ} - 1/2 \Delta H_{\text{ок}}^{\circ}$ определяет только кислотные свойства соединений.

Точки, лежащие на линии II, нами рассчитаны с учетом теплот образования тетраоксихлоридов, помещенных в табл. 1. Линия III представляет собой расположение точек для оксихлоридов LnOCl .

По предложенным нами значениям можно произвести сравнение линии II тетраоксихлоридов с линией III, которое чрезвычайно интересно. Линия II расположена ближе к линии I и крутизна ее по сравнению с линией III значительно больше. Следовательно, несмотря на то что оксихлориды $\text{Ln}_3\text{O}_4\text{Cl}$ по отношению к LnOCl являются менее кислотными (разность $\Delta H_{\text{хл}}^{\circ} - \Delta H_{\text{ок}}^{\circ}$ значительно больше), нарастание кислотных свойств в ряду La - Lu - Sc в случае тетраоксихлоридов происходит более интенсивно с приближением к линии I. Тетраоксихлориды Er, Tm, Yb, Lu и Sc имеют прочность, близкую к прочности окислов (отвечающие им точки лежат практически на линии I), и, следовательно, они обладают такими же кислотными свойствами, как и окислы.

Таким образом, в случае оксихлоридов $\text{Ln}_3\text{O}_4\text{Cl}$, так же, как и для LnOCl , проявляется общая тенденция к усилению

кислотных свойств соединений от лантана к лютецию. Однако увеличение количества кислорода и уменьшение содержания хлора в составе оксихлорида влияет на свойства атома металла в соединении.

Выводы. Проведена графическая оценка теплот образования оксихлоридов типа $\text{Ln}_3\text{O}_4\text{Cl}$. Установлены некоторые закономерности в изменении теплот образования в ряду окисел (Ln_2O_3) – тетраоксихлорид ($\text{Ln}_3\text{O}_4\text{Cl}$) – оксихлорид (LnOCl) – хлорид (LnCl_3) и дана характеристика кислотно-основных свойств оксихлоридов типа $\text{Ln}_3\text{O}_4\text{Cl}$.

Получено хорошее согласие известных в литературе калориметрических данных с расчетными.

Л и т е р а т у р а

1. Баев А.К., Новиков Г.И. Термодинамическое исследование оксихлоридов редкоземельных элементов -- ЖНХ, 1965, 10, № 2, с. 235. 2. Дудчик Г.П. Термодинамическое исследование хлоридов и оксихлоридов редкоземельных элементов. Канд.дис. Минск, 1970, 3. Глыбин В.П., Добротин Р.Б., Акулова Г.В. Термодинамическое исследование реакций растворения окиси- и гидроксихлоридов иттрия в соляной кислоте. -- ЖНХ, 1971, 16, № 10, с. 2640. 4. Бадковский В.В. Термодинамическое исследование некоторых элементов Ш Б подгруппы. Канд.дис. Минск, 1974. 5. Новиков Г.И. Исследование в области химии хлоридов и оксихлоридов некоторых редких металлов при высоких температурах. Докт.дис. Л., 1965.

УДК 541.138.3:546.13

Б.А.Бутылин, В.П.Глыбин,
И.М.Жарский, В.И.Лашук,
Л.И.Хмылко

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ХЛОРА НА УГЛЕРОДИСТЫХ ТКАНЯХ

В последние годы все более возрастает интерес к проблеме высокоэффективного преобразования энергии [1-3].

Необходимо отметить, что возможно промышленное использование только таких топливных элементов, которые способны давать значительные токи, сохраняя в то же время достаточно высокое рабочее напряжение. Этим условиям не всегда отвечают токообразующие реакции, протекающие в топливном эле-