

УДК 544.332.031 + 546.65

О.Г. Полячёнок проф., д-р хим. наук (МГУП, г. Могилев);  
Г.П. Дудчик, доц., канд. хим. наук (БГТУ, г. Минск)

**РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
ЭНТАЛЬПИИ РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССОВ С УЧАСТИЕМ  
ПАРООБРАЗНЫХ ТРИХЛОРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ  
ЭЛЕМЕНТОВ КАК ИЛЛЮСТРАЦИЯ ЗАВИСИМОСТИ  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭТИХ  
СОЕДИНЕНИЙ ОТ СТРОЕНИЯ АТОМОВ РЗЭ**

Настоящее сообщение является результатом исследований, проведенных в рамках научной школы БГТУ в области высокотемпературной химии парообразного состояния и водородной энергетики. Основоположником этой школы является доктор химических наук, профессор Г. И. Новиков, много лет заведовавший кафедрой общей и неорганической химии нашего университета. В настоящее время руководителем соответствующих научных направлений, определяющих цели и задачи данной научной школы, является профессор И. М. Жарский. Основатель научной школы профессор Г. И. Новиков всегда подчеркивал важную роль Периодического закона Д. И. Менделеева при изучении химии парообразного состояния. Под его руководством были установлены количественные и коррелятивные связи между самыми различными свойствами веществ и найдены фундаментальные закономерности, определяющие, в частности, зависимости термодинамических характеристик соединений от положения соответствующих элементов в Периодической системе. Среди множества химических соединений и разнообразных процессов, протекающих при высоких (до 1000–1300°C) температурах в паровой фазе, объектами термодинамического исследования в разное время были галогениды редкоземельных элементов (РЗЭ), которые вместе с лантаном представляют особый интерес в качестве модельной системы из 15 элементов для оценки свойств аналогичного семейства соединений актиноидов, экспериментальному изучению которого препятствовала их радиоактивность. Изучение термодинамики соединений РЗЭ имело целью установить закономерности изменения их свойств по всему семейству и получить на этой основе возможность разработать надежные корреляционные способы определения характеристик соединений актиноидов, используемых в атомной энергетике.

Экспериментальными методами исследования высокотемпературных процессов с участием трихлоридов РЗЭ (или трихлоридов лантаноидов  $\text{LnCl}_3$ ) являлись тензиметрические методы, основанные

на измерении давления: статический метод, метод точек кипения, эффузионный метод [1]. Основным условием прецизионности измерений для большинства галогенидов является чистота исходных веществ и тщательная подготовка эксперимента. Во многих случаях использовался разработанный Г. И. Новиковым и О. Г. Полячёнком высокоточный и надежный метод синтеза и исследования галогенидов заданного состава из элементов высокой чистоты непосредственно в измерительном приборе в условиях вакуума.

Как известно, многие свойства трихлоридов РЗЭ очень близки по своей величине, поскольку при переходе от лантана и первого элемента в ряду лантаноидов – церия к последнему элементу – лютецию, внешняя электронная оболочка почти всех атомов не изменяется. Другими словами, структура внутренней 4f-оболочки слабо влияет на свойства РЗЭ. Заполнение 4f-оболочки происходит в следующем порядке: **La**  $4f^05d^16s^2$ ; **Ce**  $4f^15d^16s^2$ ; **Pr**  $4f^35d^06s^2$ ; **Nd**  $4f^45d^06s^2$ ; **Pm**  $4f^55d^06s^2$ ; **Sm**  $4f^65d^06s^2$ ; **Eu**  $4f^75d^06s^2$ ; **Gd**  $4f^75d^16s^2$ ; **Tb**  $4f^85d^16s^2$ ; **Dy**  $4f^{10}5d^06s^2$ ; **Ho**  $4f^{11}5d^06s^2$ ; **Er**  $4f^{12}5d^06s^2$ ; **Tm**  $4f^{13}5d^06s^2$ ; **Yb**  $4f^{14}5d^06s^2$ ; **Lu**  $4f^{14}5d^16s^2$ .

На рисунке *a*) показаны результаты тензиметрического определения энтальпий сублимации, выполненные нами по данным о давлении насыщенного пара над твердыми  $\text{LnCl}_3$  (энтальпии сублимации для радиоактивного  $\text{PmCl}_3$  и разлагающихся с отщеплением хлора, неустойчивых  $\text{EuCl}_3$  и  $\text{YbCl}_3$  получены путем корреляционных методов оценки опытных данных по всему ряду РЗЭ) [2]. Как видно из рисунка *a*), значения стандартных энтальпий сублимации монотонно убывают от La к Lu с увеличением порядкового номера элемента, или по мере уменьшения ионного радиуса атомов РЗЭ от 12,2 нм у La до 9,9 нм у Lu.

Представление о том, что все энергетические характеристики галогенидов РЗЭ образуют монотонный ряд изменений по всему семейству РЗЭ, считалось очевидным до 70-ых годов прошлого столетия, когда были опубликованы результаты систематического экспериментального исследования энтальпий образования кристаллических трихлоридов РЗЭ. Было установлено, что значения  $\Delta H_{f, 298}^{\circ}$  твердых  $\text{LnCl}_3$  из простых веществ закономерно и в целом монотонно уменьшаются в соответствии с уменьшением размеров атомов РЗЭ. Однако полученные данные для  $\text{EuCl}_3$  и  $\text{YbCl}_3$  авторами соответствующих работ не были опубликованы, возможно, потому, что полученные значения очень сильно отличались от ожидаемых в предположении монотонного изменения  $\Delta H_{f, 298}^{\circ}$  кристаллических  $\text{LnCl}_3$  по ряду РЗЭ. Объяснение этому явлению предложено Гшнейднером [3] на основе анализа особенностей структуры электронных оболочек атомов РЗЭ.

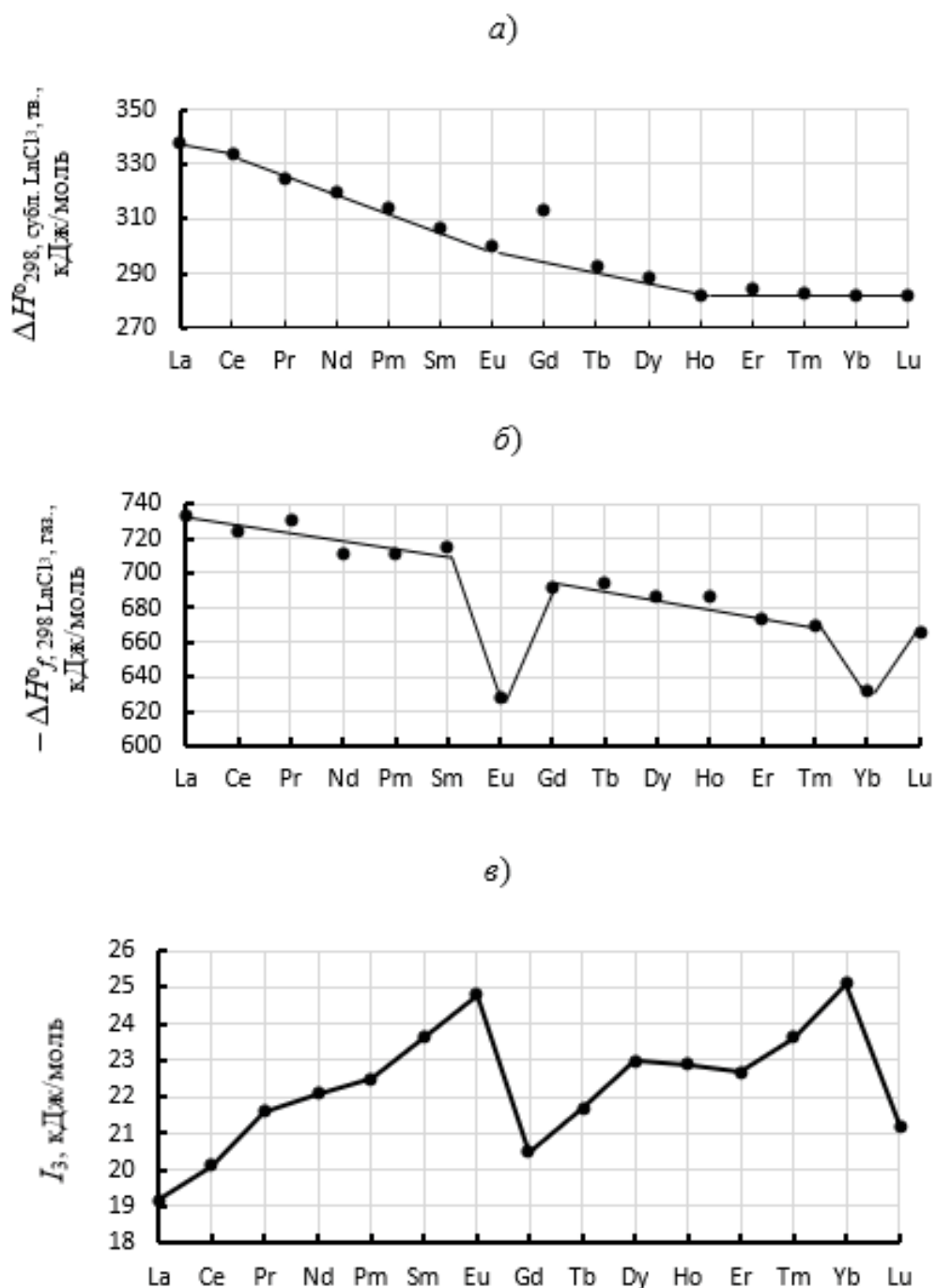


Рисунок – Термодинамические характеристики трихлоридов РЗЭ в зависимости от порядкового номера элемента: *a)* – стандартная энтальпия сублимации LnCl<sub>3</sub>, *б)* – стандартная энтальпия образования паров LnCl<sub>3</sub> из простых веществ, *в)* – третий потенциал ионизации для молекул

Eu и Yb характеризуются полным заполнением всех 7 квантовых ячеек 4f-уровня единичными электронами (Eu) или их парами (Yb). Заполненные таким образом 4f-уровни обладают повышенной устойчивостью, и переход третьего электрона в валентное состояние

затруднено. Именно поэтому Eu и Yb похожи по свойствам на щелочноземельные металлы и являются двухвалентными металлами в отличие от других лантаноидов:  $\text{Ln}^{3+} + 3e$ , но  $\text{Ln}^{2+} + 2e$  (Eu и Yb). Таким образом, при образовании кристаллических трихлоридов Eu и Yb из простых веществ должна затрачиваться дополнительная энергия для перевода одного 4f-электрона на валентный 5d-уровень.

С использованием измеренных нами энтальпий сублимации трихлоридов РЗЭ, представленных на рисунке *а*), впервые были определены стандартные энтальпии образования парообразных трихлоридов по всему ряду РЗЭ. Зависимость величины  $\Delta H_{f, 298}^{\circ} \text{LnCl}_3$  газ. от порядкового номера РЗЭ представлена на рисунке *б*). Как видно из рисунка *б*), в целом наблюдается монотонное уменьшение  $\Delta H_{f, 298}^{\circ} \text{LnCl}_3$  газ. с минимумами для трихлоридов Eu и Yb. На рисунке *в*) приведено изменение третьего потенциала ионизации  $I_3$  в ряду атомов РЗЭ, которое показывает периодическую зависимость энергии связи третьего электрона (4f-оболочка электронов) по подгруппе церия и по подгруппе гадолиния и аномально высокие значения  $I_3$  у Eu и Yb. Рисунок *в*) объясняет, почему значения энтальпии процессов с участием  $\text{EuCl}_3$  и  $\text{YbCl}_3$ , требующих изменения валентного состояния РЗЭ, демонстрируют аномальные отклонения от общей монотонной зависимости свойств от порядкового номера редкоземельного элемента.

В заключение отметим, что представленная нами информация является интересной и весьма убедительной иллюстрацией фундаментальной взаимосвязи природы вещества и Периодического закона Д. И. Менделеева. Глубина и одновременно наглядность обсуждаемых здесь вопросов поможет обеспечить успешное усвоение студентами соответствующих базовых химических закономерностей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Поляченко О. Г. Некоторые вопросы энергетики и устойчивости парообразных галогенидов: дис.... д-ра. хим. наук: 02.070. Ленинград, 1972. – 502 с.

2. Дудчик Г. П. Термодинамическое исследование хлоридов и оксихлоридов редкоземельных элементов: дис.... канд. хим. наук: 02.073. Минск, 1970. – 22 с.

3. Gschneidner K. A. On the valences of europium and ytterbium in compounds. J. Less Common Metals. 1969. –V. 17 (1). – PP. 13–24.