

Р. Б. ДОБРОТИН, Ю. В. КОНДРАТЬЕВ, А. В. СУВОРОВ

ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ТРИФТОРИДЫ ЛАНТАНОИДОВ И ИТТРИЯ

Открывающаяся в настоящее время широкая перспектива практического применения фторидов редкоземельных металлов (р. з. э.) способствовала интенсивному росту работ, посвященных исследованию этой интересной группы соединений.

В настоящей статье авторы поставили перед собой задачу рассмотреть наиболее важные достижения в области изучения фторидов р. з. э. за последние годы. Основное внимание было обращено на физико-химические свойства указанных соединений, так как для современной науки они представляют наибольший интерес.

Следует отметить, что до сих пор специальных обзоров по химии фторидов р. з. э. в литературе нет. Хорошие обобщения, данные в монографиях В. В. Серебрянникова [1], Викери [2], Спеддинга и Даана [3], Тромба и сотр. [4], И. Г. Рысса [5] и некоторых других [6, 7, 8], не охватывают в достаточной степени современную литературу.

Авторы приняли следующую номенклатуру: р. з. э. — считаются иттрий и все элементы от лантана до лютеция. Лантаноидами (или лантанидами) — только группы от La до Lu, причем цериева группа — La—Eu, иттриевая — Gd—Lu.

Фториды р. з. э. при обычных условиях представляют собой твердые кристаллические вещества, очень тугоплавкие. Будучи получены из водных растворов, они образуют белые слизистые осадки. В виде тонких пленок, нанесенных на твердые поверхности, фториды р. з. э. отличаются большой механической прочностью [9].

Цвет безводных фторидов лантаноидов в общем близок к окраске водных растворов солей соответствующих ионов, однако более ослаблен.

Содержащие кристаллизационную воду фториды иногда отличаются по цвету от безводных, или наблюдается изменение окраски при старении [10].

В инфракрасном спектре порошков фторидов р. з. э. отмечается ясно выраженная полоса вблизи 400 см^{-1} . Л. Р. Бацанова, Г. Н. Григорьева, С. С. Бацанов в ряде работ [11, 12, 13] отождествляют эту полосу с валентными колебаниями связи Ln—F. Авторы оценивают частоту валентного колебания упомянутой связи по формуле Горди, включающей электроотрицательности и межатомные расстояния. Расчет ($421\text{—}445\text{ см}^{-1}$) согласуется с опытом ($403\text{—}440\text{ см}^{-1}$).

В работе Г. Н. Кустовой и Л. Р. Бацановой [14] проведено изучение ИК-спектров в области пропускания призмы CsI. Обнаружено, что валентные полосы для ромбических фторидов несколько смещены в высокочастотную область по отношению к гексагональным.

В водных фторидах, по данным тех же авторов, наблюдается поглощение вблизи 3400 см^{-1} , что, по-видимому, относится к колебаниям гидроксильных групп, связанных водородной связью (в частности, с фтором $\text{O—H} \dots \text{F}$).

Каспарс и Буханан [15] провели теоретико-групповой анализ колебаний решетки LaF_3 . Авторы интерпретируют инфракрасный и романовский спектр LaF_3 с точки зрения двух не сильно отличающихся друг от друга кристаллических структур.

Д. Хасс с соавторами [9] сообщает об оптических исследованиях пленок LaF_3 , NdF_3 и CeF_3 . Первые два соединения показывают заметное поглощение 0,22 до 2 μ , последнее дает две небольшие абсорбционные полосы около 0,234 и 0,248 μ .

В уже упомянутой работе Р. Л. Бацановой и сотрудников [11] даются результаты измерения плотности (см. табл. 1), а также коэффициенты преломления и рефракции для фторидов от La до Nd и от Gd до Th.

С. С. Бацанов, Е. В. Дулепова, Л. И. Кожевина [16] в специальной работе рассматривают характер связи во фторидах р. з. э. На основании измеренной ими диэлектрической проницаемости по формуле Сцигетти удается вычислить эффективные заряды. Данные по эффективным зарядам, полученные экспериментально, хорошо согласуются с расчетами ионности на основании метода интегралов перекрывания. В общем оказывается, что связь в твердых фторидах в основном ионного типа.

Основными типами структур, в которых кристаллизуются фториды р. з. э., являются гексагональная структура тисонита (типа LaF_3) и орторомбическая структура типа YF_3 [17—22].

В структуре тисонита кристаллизуются фториды La, Ce, Pr, Nd. Решетку типа YF_3 дают трифториды от Sm до Lu. Фториды других р. з. э. также могут образовывать тисонитовую структуру, но она для этих небольшого размера катионов устойчива лишь при высоких температурах (см. далее).

Хорошим способом установления способности к образованию данного типа решеток является получение смешанных кристаллов. По данным Шлитера [22], полное замещение всего лантана в LaF_3 могут дать Ce^{+3} , Pr^{+3} и Nd^{+3} . Для остальных р. з. э. характерна ограниченная смешиваемость:

Элемент	Sm	Eu	Gd	Dy	Er	Yb	Y
Максим. доля замещения	0,80	0,85	0,75	0,70	0,50	0,40	0,65

Таким образом, тисонитовая структура устойчиво реализуется лишь до определенного соотношения радиусов.

Исследованию структуры LaF_3 посвящен ряд работ Офтедаля [18, 19]. В последнее время на образцах монокристаллического фторида лантана Мансманн [21] рентгенографически установил, что кристаллизуется в тригональной симметрии с параметрами $a = 7,190 \pm 0,002 \text{ \AA}$; $c = 7,367 \pm \pm 0,002 \text{ \AA}$; $c/a = 1,025$.

Структура LaF_3 имеет очень сложную координацию центрального атома р. з. э. На минимальном расстоянии (2,35 \AA) находится один атом F, несколько дальше на расстоянии (2,35 \AA) еще 4 атома. Наконец, 6 атомов фтора располагаются на расстоянии 2,74 \AA . Таким образом,

можно говорить о ближайшем окружении в 5 атомов и, принимая во внимание более далекие, — 11 атомов.

Структура YF_3 наиболее полно исследована в работе Залкина и Темплтона [20]. Она имеет орторомбическую симметрию. Параметры решетки: $a=6,358$; $b=6,850$; $c=4,393$; $z=4$. 8 атомов расположены от атома Y на расстоянии 2,3 Å, а один на расстоянии 2,6 Å.

В общем структура LaF_3 соответствует более плотной упаковке и переход к структуре типа YF_3 сопровождается возрастанием объема, что является, вероятно, следствием изменения координации (см. табл. 1; рис. 1) [20].

Таблица 1

Некоторые свойства фторидов р. з. э. в конденсированной фазе [3, 11, 20, 21, 35, 36, 37]

Элементы	Температуры, °C		Плотность тв. т. структуры		Плотность жидкости при	
	плавления	фазовых пер.	<LaF ₃ >	<YF ₃ >	1727°C	1827°C
LaF ₃	1493	—	5,94	—	4,497	4,360
CeF ₃	1430	—	5,89	—	4,475	4,288
PrF ₃	1395	—	6,18	—	4,682	4,542
NdF ₃	1374	—	6,37	—	—	—
PmF ₃	—	—	—	—	—	—
SmF ₃	1306	555	6,82	6,43	3,685	3,582
EuF ₃	1276	700	6,925	6,70	—	—
GdF ₃	1231	900	7,088	6,793	—	—
TbF ₃	1172	950	—	7,047	—	—
DyF ₃	1154	1030	—	7,236	—	—
HoF ₃	1143	1070	7,829	7,644	—	—
ErF ₃	1140	1075	—	7,814	—	—
TuF ₃	1158	1030	8,220	7,971	—	—
YbF ₃	1157	985	—	8,168	—	—
LuF ₃	1182	945	—	8,332	—	—
YF ₃	1152	1052	—	5,069	3,685	3,582

Теоретически рассчитанная константа Маделунга для структур типа LaF_3 — 9,119, для структур типа YF_3 — 8,899 [23].

Характерную картину соотношения структур дает полиморфизм фторидов р. з. э., изученный в последнее время в работе Тома и Бартона [24]. Температура равновесного фазового перехода из этой работы приведена в табл. 1.

Оказывается, что гексагональная модификация может реализоваться для всех фторидов. Однако для тяжелых лантанидов и иттрия область существования сдвигается вверх и приближается к температуре плавления. Начиная с Dy, как видно из табл. 1, интервал равновесных температур существования гексагональной модификации сужается до 100°.

Существенно отметить, что гексагональная модификация фторидов Y, Er и Lu неизоморфна структуре тисонита.

Орторомбическая модификация, характерная, как сказано, для тяжелых лантанидов, не реализуется лишь для фторидов La—Nd.

Некоторую дополнительную информацию о строении фторидов дают данные по ядерному магнитному резонансу и ядерному квадрупольному взаимодействию.

Э. А. Батурина, Ю. А. Лукьянычев, О. Т. Молочков [25] изучили спектры ЯМР для фторидов La, Ce, Pr и Nd. Полученные ими данные по-

казывают для случая LaF_3 хорошее совпадение второго момента с вычисленными по формуле Ван-Флека, что подтверждает структуру, данную в работе [22]. Для остальных фторидов имеет место при пониженных температурах искажение линии поглощения и появление второй линии (CeF_3 , PrF_3). Для NdF_3 наблюдается необычно большая ширина линии.

По данным тех же авторов, приведенных в другой работе [26], вид спектра ЯМР водных фторидов La и Ce отличается от безводных наличием дополнительной узкой составляющей, а также шириной основной полосы. Некоторыми особенностями обладают также и сигналы ЯМР протона в водных фторидах. Все эти данные говорят о наличии водородных связей.

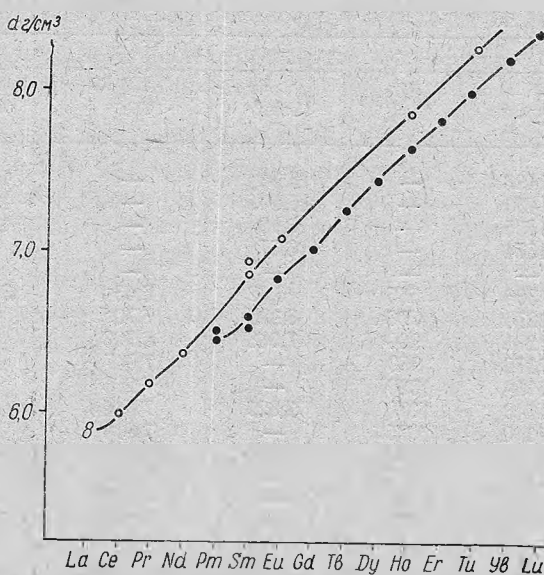


Рис. 1. Удельные веса d трифторидов лантаноидов и иттрия с кристаллической структурой LaF_3 и YF_3 (по данным табл. 4).

В работе Ли и Шера [27] сообщаются результаты изучения термического расширения, электропроводности и ЯМР на монокристаллах LaF_3 при разных температурах. Результаты опытов показали, что линия ЯМР F^{19} по мере увеличения температуры сильно сужается даже в области весьма далекой от температуры плавления.

В другой работе Шер с соавторами [28], сопоставляя ряд физико-химических характеристик LaF_3 , в том числе спектры ЯМР, рассчитывают энергию активации образования дефектов Шотки и энергию активации диффузии ионов фтора.

Л. Андерсон и В. Проктор [29] в результате исследования ядерного квадрупольного расщепления на La^{139} в монокристаллах нашли шесть магнитно неэквивалентных положений атома La. Данные этих авторов трудно согласовать с существующими представлениями о кристаллической структуре фторида лантана.

В исследованиях Э. Е. Вайнштейна с сотр. [30] изучались рентгеновские L-спектры поглощения фторидов La, Pr, Nd и Sm. Граница края поглощения во всех соединениях остается постоянной, что говорит

о неизменности валентности. Интересно, что во фторидах, оксифторидах и окислах наблюдается появление небольшого дополнительного максимума, происхождение которого пока не выяснено.

Магнитные свойства трифторидов изучены Карном и Рака [31].

Особо следует отметить, что исследования свойств индивидуальных твердых трифторидов в виде пленок занимают в современной литературе весьма видное место, благодаря практической важности [32—35].

Жидкие фториды р. з. э. изучены в ряде работ. В отношении температур плавления, по-видимому, лучше всего опираться на таблицу, приведенную в работе [24]. Плотности жидких фторидов изучены Киршенбаумом и сотр. [36, 37]. Авторы приводят также температурный коэффициент термического расширения.

Некоторые сведения, касающиеся свойств жидких и твердых фторидов р. з. э., обобщены в табл. 1.

О теплотах плавления будет сказано далее.

Фториды р. з. э. начинают заметно лететь около 1200—1300°C.

Электроннографическое исследование структуры газообразных фторидов проведено П. Д. Акишиным, В. А. Наумовым и В. М. Татевским [38, 39]. По их данным, структура YF_3 , LaF_3 и NdF_3 отвечает плоскому равностороннему треугольнику. Межатомные расстояния следующие (в Å):

$Y-F$
 $2,04 \pm 0,02$

$La-F$
 $2,22 \pm 0,03$

$Nd-F$
 $2,22 \pm 0,03$

Интересно, что линейная зависимость межатомного расстояния по ходу III группы, отмеченная для хлоридов, несколько нарушается для случая фторидов (рис. 2), фториды обнаруживают аномалию и в сравнении с данными для других галогенидов (см. далее). Весьма существенно также практическое совпадение межатомных расстояний для случая $La-F$ и $Nd-F$.

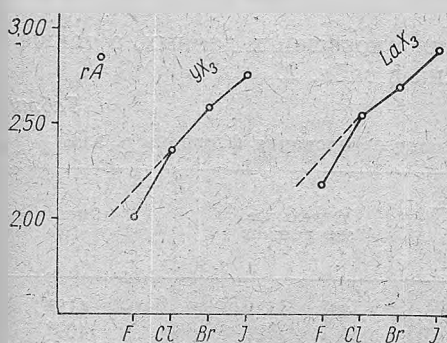


Рис. 2. Межатомные расстояния r в газообразных галогенидах иттрия и лантана.

О. П. Чаркин и М. Е. Дяткина [40] на основе расчетов энергии валентных состояний приходят к выводу, что структура газообразных фторидов иттрия и лантана должна быть не плоской, а пирамидальной с углом 95—100°. Они предлагают в соответствии с этим несколько измененную интерпретацию результатов электроннографических измерений.

Термодинамические параметры фторидов р. в. з. оценивались неоднократно ввиду большой практической важности этих величин.

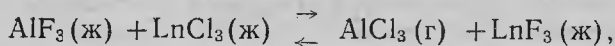
Рассмотрим в первую очередь твердые фториды.

Наибольшим распространением пользуются оценки Л. Брюэра с сотр., 1950 [41], до сих пор входящие в справочники (см., например, [42]). Справочник Уикса и Блока приводит более поздние оценки Л. Брюэра, несколько отличные от предыдущих [43]. Оценочные значения теплот образования фторидов дают Г. И. Новиков и О. Г. Полячек [44], основываясь на данных по энергии решетки, полученной из фор-

мулы А. Ф. Капустинского. Оценки некоторых величин теплот образования даны А. Х. Карапетьянцем для YF_3 и LaF_3 [45], Перросом, Мансоном и Назером для PrF_3 [46], Вилксом и Бромлеем для ErF_3 [47], Монгмери для GdF_3 [48].

Прямые экспериментальные данные по энтальпии образования получены пока для иттрия (Коулин и Ласина [49]).

Тем не менее термодинамические исследования ряда реакций с участием фторидов р. з. э. позволяют с большей или меньшей долей уверенности получить величины энтальпий образования. Так, О. Г. Полячек в результате изучения реакции обмена



где $Ln = La, Pr, Nd, Gd, Er$, получил значения теплот образования фторидов перечисленных элементов с точностью в несколько ккал/моль [50, 51].

Кьюри [52] определил свободные энергии образования кристаллогидратов фторидов элементов La и Ce , а также GdF_3 при изучении водных растворов указанных элементов. Из этих величин с помощью ряда предположений (энтропия, энергия присоединения воды и др.), можно рассчитать $\Delta H_{f, 298}^{\circ}$.

В работе [53] приводится опытная величина для теплоты образования H_0F_3 .

В работе Ю. В. Кондратьева с сотрудниками проведено калориметрическое исследование теплот осаждения фторидов $La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Er$ из раствора их хлоридов с помощью плавиковой кислоты [54, 55]. Из этих величин на основании табличных данных по энтальпиям образования участников реакции определена $\Delta H_{f, 298}^{\circ}$ фторидов перечисленных элементов.

Вся совокупность непосредственных косвенных данных, а также некоторых оценочных величин приведена в табл. 2.

Таблица 2

Опытные и оценочные значения теплот образования фторидов р. з. э.

Элементы	По опытным данным		Отдельные определения	Оценки [41]
	[55]	[51]		
La	403,7	405	407 [52]	413*
Ce	402,0	—	402 [52]	409*
Pr	401,5	401	—	407*
Nd	398,9	395	—	402*
Pm	—	—	—	399*
Sm	398,6 I	—	—	399
	389,8 II	—	—	
Eu	(397,0) I	—	—	400
	375,0 II	—	—	
Gd	397,5	389	402 [52]	404*
Tb	—	—	—	400
Dy	—	—	—	398
Ho	—	—	405,8 [53]	395
Er	388,6	378	—	392
Tu	—	—	—	391
Yb	382,1	—	—	380
Lu	—	—	—	376
Y	395,8	—	410,7 [49]	397

При использовании данных табл. 2 необходимо принять во внимание, что в большинстве случаев энтальпии образования (ΔH_f) фторидов оказываются прямо или косвенно связанными с термодинамическим параметром для хлоридов. Однако в отношении (ΔH_f) хлоридов р. з. э. в литературе нет согласованного мнения. Существует заметное различие между данными Боммера и Хомера [56] и более поздними определениями Спеддинга с сотр. [57] в отношении хлоридов La, Ce, Pr, Nd, Gd, Er, Y.

В табл. 2 величины ΔH_f° , где это было возможно, пересчитаны на более поздние данные Спеддинга с сотр. [58].

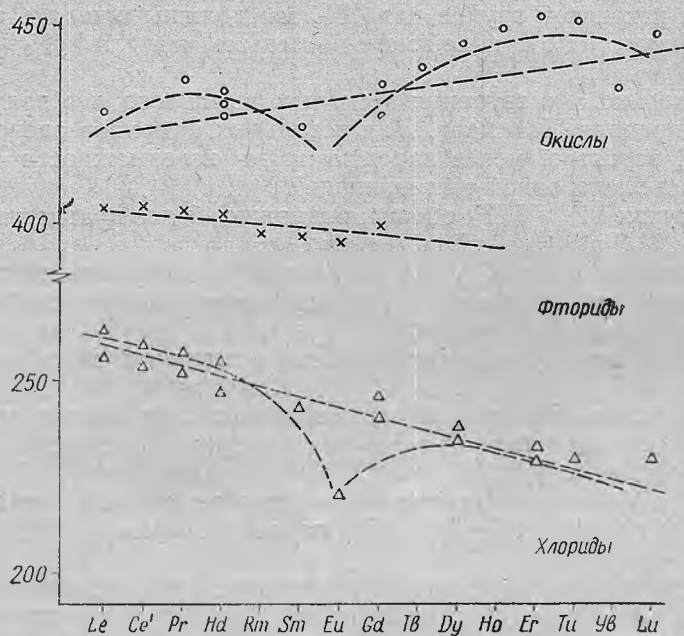


Рис. 3. Ход энтальпий образования ΔH_f° оксидов, фторидов и хлоридов лантаноидов (для одного вещества приводятся несколько имеющихся в литературе значений). Линиями отмечены предполагаемый вид зависимости ΔH_f° от Z.

По ΔH_f° SmCl_3 имеются экспериментальные значения Монтгомери [58]. Для ΔH_f° EuCl_3 расчет можно произвести, основываясь на работах Стаблфильда [59], Барнета [60], Г. И. Новикова и О. Г. Поляченка [62] и табличных данных. Эта величина оказывается существенно ниже обычно устанавливаемой величины, полученной путем линейной интерполяции между ΔH_f° для SmCl_3 и GdCl_3 (см. рис. 3). Для случая EuF_3 в табл. 2 приводятся два значения: с учетом ΔH_f° EuCl_3 по линейной интерполяции (I) и по совокупности вышеприведенных оценок (II). Для PrF_3 мы приводим интерполированные значения.

Сопоставление экспериментальных и оценочных данных показывает, что для цериевой группы согласие опытных данных и оценок удовлетворительное, что касается элементов, начиная от гадолиния, то здесь имеется более заметное расхождение.

Особого внимания заслуживает величина ΔH_f° YF_3 , полученная в работе [49]. Она может считаться наиболее надежной, так как получена

прямым путем. Однако ее согласование с другими величинами пока невозможно, так как последние получены с учетом многочисленных и противоречивых данных по термодинамическим параметрам твердых хлоридов и растворов плавиковой кислоты и т. п.

Любопытно также указать, что рассматриваемая величина YF_3 может относиться к иной модификации YF_3 , чем та, с которой имеют дело при осаждении из водных растворов. Дело в том, что произведение растворимости, которое можно оценить, исходя из ΔH_f° , по работе [49] оказывается аномально малым (10^{-23}). Вместе с тем, принимая во внимание очевидный факт повышения растворимости при переходе от цериевой к иттриевой группе для YF_3 , мы должны ожидать произведение растворимости по крайней мере не меньше, чем для LaF_3 (последнее не ниже 10^{-18}) [52].

Существенно, что энтропия несколько выше того, что получается из оценок по правилу Латимера. Для остальных фторидов оценочные значения S_{298}° , вероятно, менее надежны из-за невозможности корректно учесть вклад электронной составляющей.

Для случая YF_3 и LaF_3 оценка, возможно, более правдоподобна. Мы предлагаем 21,5 и 23,3 э. е. соответственно.

В отношении жидких фторидов следует отметить, что теплота плавления, приводимая во многих источниках, является оценочной [1, 2]. Однако оценки оказались хорошими.

Действительно, определение теплоты плавления, проведенное Кингом [63] для CeF_3 , дало величину 13,2 ккал против 13,6 по оценке. Кроме того, по разности теплот испарения и теплот сублимации может быть определена теплота плавления фторидов иттрия и диспрозия 14,3 и 12,6 ккал соответственно [64].

Наконец, близкая величина получается из расчета по диаграмме плавкости в системе YF_3-LiF_3 [65] на основе формулы Шредера—Ле Шателье (~ 14 ккал).

Теплоемкость твердых трифторидов определена экспериментально для случая CeF_3 Веструмом и Биле [63]. Приводим некоторые из этих значений вместе с данными по энтропии:

$T, ^\circ K$	$C_p, \text{ кал/моль}$	$S_{298}^\circ, \text{ э. е.}$
10	0,094	0,032
50	4,72	2,34
100	12,09	7,98
200	19,61	19,15
298,15	22,34	27,54

Теплоемкость жидкого CeF_3 — 32 кал/град · моль.

Переходя к рассмотрению данных по газообразным фторидам, следует отметить данные работы А. В. Суворова и Г. И. Новикова, Е. В. Кржижановской [66]. С помощью специальной установки, совмещающей эффузионный метод Кнудесена, и метод, основанный на определении угла закручивания (торзионный), авторам удалось измерить давление насыщенного пара твердых фторидов Y, La, Ce, Pr, Dy и жидкого Ho в интервале температур 1050—1200°C.

Кроме упомянутых, эффузионно-торзионной методикой были определены теплоты сублимации фторида церия в интервале 1340—1650°K [69].

Наконец, обширные исследования термодинамики испарения масс-спектрическим методом проведены Маргревом с сотрудниками. Их данные опубликованы в работах [70, 71].

Сопоставление всех полученных величин в настоящее время может быть не вполне корректным, так как необходимых сведений для приведения к стандартным условиям пока недостаточно.

В табл. 3 содержится сводка всех имеющихся в литературе ΔH°_T и ΔS°_T , включая оценки стандартных величин, теплот сублимации.

Таблица 3

Теплоты и энтропии сублимации фторидов р. з. э.

Элементы	По [65] [67]				По [70] [71]		
	ΔH°_{1470}	ΔH°_{298}	ΔS°_{1470}	ΔS°_{298}	ΔH°_{1332}	ΔH°_{298}	ΔS°_{1332}
La	82 ¹	88	32	40	92	108	38
Ce	92 ²	98	40	48	—	95	—
Pr	83	91	35	43	—	—	—
Nd	82	87	33	41	—	96	—
Dy	88	94	36	44	—	117	—
Ho	88*	94*	35*	43*	—	116	—
Er	92*	97*	39*	47*	—	119	—
Y	99	105	44	52	100	115	45

¹ $\Delta H_T = 99,5$; $\Delta H^\circ_{298} = 107$ [69];

² $\Delta H_T = 94$; $\Delta H^\circ_{298} = 101$ [68].

* По данным $\Delta H_{\text{исп}}$ и оценки теплоты плавления.

Из табл. 3 видно, что в ряде случаев совпадение удовлетворительное. Чаще всего, однако, масс-спектрометрические данные дают завышенные значения. Однако и эффузионно-торзионная методика не даст согласованных величин для случая фторида лантана.

В общем, несмотря на некоторую неопределенность для ряда фторидов р. з. э., можно вычислить энергию связи $\text{Ln}-\text{F}$. Для расчета можно пользоваться энергией атомизации металлов из статьи [71] (округленной до 1 ккал). Для лантана и иттрия даются альтернативные значения. Данные по энергии связи обобщены в табл. 4.

Таблица 4

Расчет энергии связи фторидов р. з. э. (ккал)

Элементы	$\Delta H_{\text{тв}}$	$\Delta H_{\text{субл}}$	$\Delta H_{\text{ат}}$	$3E(\text{Ln}-\text{F})$
La	{ 403,7	88	103	476
Ce	403,7	107	103	457
Pr	402,0	98	112	473
Nd	401,5	91	89	456
Ho	398,9	87	78	446
Er	405,8	94	71	440
Y	{ 388,6	97	82	431
	396,8	105	102	450
	410,7	105	102	465

Можно получить сравнение полученных величин с оценками К. С. Краснова [73], основанными на ионной модели, для случая LaF_3 и YF_3 . Хорошее согласование наблюдается в случае YF_3 459 ккал. Заметное раз-

личие для LaF_3 (431 ккал) может объясняться некоторым несовершенством расчета. Возможно, введение в расчет поляризуемости лантана и поляризуемости связанного иона (вместо свободных), а также исправление сведений по геометрии молекул LaF_3 приведет к лучшему согласованию с опытом.

В заключение проведем сопоставление полученных нами данных между собой и термодинамическими характеристиками некоторых бинарных соединений р. з. э. и других металлов.

Мы уже говорили, что в настоящее время вопрос о деталях кривой зависимости теплот образования бинарных соединений р. з. э. от порядкового номера не вполне ясен.

В связи с этим мы ограничимся рассмотрением только общего характера зависимости теплот образования от порядкового номера для семейства р. з. э., избрав для этого пару элементов La и Gd.

Последний элемент взят потому, что имеет устойчивую конфигурацию электронов в атоме (f^7) и, по-видимому, по своим характеристикам не попадает в экстремум, как это имеет место для Sm, Tm и Yb (разумеется, соединение Lu было бы удобнее избрать для сравнения, но они еще очень плохо изучены).

Для нашей цели определенный интерес также может иметь сопоставление свойств бинарных соединений Lu и Y. Хотя формально Y и не относится к семейству лантаноидов, но, как известно, по многим свойствам он аналогичен элементам конца семейства. Следует признать, таким образом, что сравнение термодинамических свойств пары Y—La может дать дополнительную информацию об изменении свойств в семействе лантаноидов.

В литературе по неорганической химии хорошо известна закономерность, отличающая ряд устойчивости фторидов от ряда соединений других галогенов.

Так, по теплотам образования фториды щелочных металлов имеют ряд возрастающей устойчивости от Cs к Li. Вместе с тем для хлоридов, бромидов и йодидов ΔH°_f растет по ряду Li—Cs.

Отмеченное явление хорошо объясняется своеобразной конкуренцией энергии образования положительных ионов металла (I), с одной стороны, и энергией кристаллической решетки (u) — с другой. Действительно, согласно циклу Габера-Борна, сумма I и энергии сублимации S от Li к Cs падает на величину около 54,6 ккал. В то же время энергия кристаллической решетки для фторидов понижается на величину 65,2 ккал, а для йодидов всего на 33,8 ккал. Разница ($I+S$)— u для фторидов, таким образом, отрицательна (—10,6), а для йодидов положительна (+20,8). В этом можно видеть причину обращения ряда устойчивости.

Однако, несомненно, что такое объяснение не может иметь универсального характера, так как обращение ряда устойчивости наблюдается для веществ в газообразном состоянии и для соединений с типом связей, имеющим ковалентность.

Действительно, указанную закономерность можно продемонстрировать на примере галогенидов щелочноземельных металлов некоторых редкоземельных элементов и алюминия.

В табл. 5 дается сопоставление теплот атомизации галогенидов крайних членов ряда щелочноземельных элементов в газообразном и твердом состоянии.

В табл. 6 приводятся данные о галогенидах некоторых редкоземельных элементов.

Таблица 5

Теплоты образования и их разности для галогенидов и окислов магния и бария и ΔH_f^0 их ионов в растворе

Вещество	Mg	Δ	Ba
RF ₂ тв.	337	+35	372
RF ₂ газ	251	+28	279
RCl ₂ тв.	247	+63	310
RCl ₂ газ	194	+43	237
RBr ₂ тв.	212	+69	281
RBr ₂ газ	157	+51	208
RI ₂ тв.	172	+70	242
RO тв.	239	-5	234
R ⁺² aq раств.	110	+19	129

Таблица 6

Теплоты образования и их разности для галогенидов и окислов некоторых металлов III-а группы и ΔH_f^0 ионов в растворе

Соединения	Al	Δ	Y	Δ	La	Δ	Gd	Агр. сост.
Фторид	418	-32	450	-7	457	+4	(453)	газ
	489	-65	554	-10	564	+13	551	тв.
Хлорид	307	-33	340	-22	362	-	-	газ
	328	-93	421	-25	446	+23	423	тв.
Йодид	185	-	-	-	264	-	-	газ
	227	-94	321	-26	347	-27	320	тв.
Оксид	367	-52	419	+15	404	+15	389	тв.
	Me ⁺³ aq	125	-46	171	+8	169	+6	163

Для сравнения в таблицах даются также энергии атомизации твердых окислов и теплот образования ионов.

Данные по энергии атомизации элементов и большинства соединений заимствованы из справочника [73]. Теплоты образования твердых тел и ионов в водных растворах из [74].

Для редкоземельных элементов сведения по теплотам образования заимствованы для хлоридов из [57], йодидов из [56], окислов из [75]. Теплоты сублимации йодидов из [77].

Из табл. 5 видно, что для рассматриваемых элементов разница энергии атомизации щелочноземельных фторидов как в газе, так и в твердом состоянии заметно меньше, чем в случае хлоридов, бромидов и йодидов.

Аналогичное явление наблюдается для элементов-аналогов третьей группы (табл. 6).

Особенно заметно указанное явление при сравнении Al и Y для пары Y—La, как более близких элементов, оно выражено слабее, но достаточно ясно. Наконец, сравнение пары La—Gd тоже отвечает указанной закономерности. При этом, как и следовало ожидать, гадолиний находится в таком же отношении к лантану, как иттрий.

Окислы по различию теплот атомизации приближаются к фторидам или обнаруживают даже обратное соотношение. Малое различие наблюдается также для теплот образования ионов в растворах.

Известно несколько попыток объяснить это явление, не используя чисто ионную модель. Так, в применении к соединениям редкоземельных элементов К. Б. Яцимирским с соавторами [77] использовано понятие σ - f -эффекте. В книге Мортимера различие галогенидов некоторых элементов III группы объясняется на основе предположения о существовании π -связей различной прочности. Энергия, приходящаяся на π -связь, оценивается на основе интегралов перекрывания. Она составляет 48,8 ккал для VF_3 и 26,6 — VBr_3 .

Использование представления о различии кратности связи кажется нам особенно плодотворным.

В рассматриваемом нами случае возрастание кратности связи должно происходить при переходе от йодидов и хлоридов к фторидам и окислам, поскольку последние более других склонны давать кратные связи.

В свою очередь в отношении металлов тенденция к образованию кратных связей должна возрастать также снизу вверх по группе. Нам кажется, что это обстоятельство можно связать с возрастающей в этом же направлении склонностью элементов к образованию комплексов в твердом состоянии и в растворах. По ряду лантаноидов рост акцепторной способности должен возрастать от La к Lu.

Сопоставление склонности к образованию кратных связей с акцепторной способностью металлов следует из того, что при образовании кратной связи металл также выступает как акцептор электронов.

Сверху вниз по группе по крайней мере для галогенидов металлов энергия единичной связи увеличивается. Это обстоятельство легко связать с падением энергии прототирования [40]. Аналогичная закономерность должна наблюдаться и по ходу лантаноидного семейства.

Одновременно в обратном направлении должна расти способность к образованию кратных связей, если, как мы отмечали, сопоставлять кратность с акцепторной способностью.

Обе эти тенденции, направленные в противоположные стороны, в конечном счете приводят к сглаживанию различий в устойчивости связей элементов низа и верха системы.

Ввиду того что тенденция к образованию кратной связи больше у кислорода и фтора и меньше у хлора, брома и йода, упомянутое сглаживание для соединений первых двух элементов будет больше, чем для остальных. Это обстоятельство и приводит к описанному различию в закономерностях для фторидов и окислов, с одной стороны, и остальных галогенидов — с другой.

Поскольку образование кратной связи можно сопоставить с донорно-акцепторными свойствами, упомянутое сглаживание может проявиться и в тех случаях, когда донорно-акцепторные связи реализуются другими путями, например при образовании кристаллических решеток и при координации воды. Именно поэтому описанные закономерности хорошо проявляются в твердых телах и в соотношении теплот образования ионов.

Некоторым косвенным подтверждением усиления кратной связи для фторидов по сравнению с другими галогенидами может служить сопоставление межатомных расстояний в газообразных галогенидах щелочноземельных и редкоземельных металлов [39, 40].

Пользуясь этими данными, можно рассчитать ковалентный радиус металлов, используя известные ковалентные радиусы для Cl, Br, F [81].

Полученные таким образом величины совпадают в пределах 0,02 Å, однако сравнение их с межатомными расстояниями фторидов приводит к радиусу фтора заметно меньше нормального ковалентного радиуса (0,64 Å [80]). Разность, остающаяся после вычитания из межатомного расстояния, оказывается близкой или равной радиусу, принятому для фтора с двойной связью (0,54 Å [80]).

Указанные соотношения показаны в табл. 7.

Таблица 7

Радиусы металлов и фтора в галогенидах

Радиус металла по	Ca	Ba	Y	La
Хлориду	1,51	1,82	1,47	1,60
Бромиду	1,53	1,85	1,49	1,61
Йодиду	1,53	1,85	1,45	1,63
Радиус F из соответв. фторида	0,58	—0,49	0,57	0,60

В заключение отметим интересную особенность объяснений, опирающихся на ионную модель.

Как известно, даже в применении к сильно ковалентным соединениям представление о связи из взаимодействия ионов и диполей может дать хорошие результаты [72].

Среди многих обстоятельств, объясняющих это явление, немаловажную роль играет то, что качественные ионные представления моделируют основные факторы, которые влияют на характер связи, согласно более совершенным теоретическим представлениям.

Так, в разбираемом нами случае, влияние энергии промотирования в методе валентных связей хорошо представлено в ионной модели ионизационным потенциалом. С другой стороны, донорно-акцепторная связь в методе валентных связей в ионной модели заменяется энергией ионной решетки.

Количественно ионная модель дает большие числа, чем, например, метод валентных связей (энергия промотирования для 19—22 ккал, а ионизационный потенциал примерно 836 ккал, энергия кратных связей, оцененная с учетом межатомного расстояния, около 40 ккал, а энергия кристаллической решетки — 1180 ккал).

Тем не менее, будучи направлены в противоположные стороны, оба фактора хотя и различаются количественно, но взаимно компенсируются, что приводит к качественно близким результатам.

Литература

- [1] В. В. Серебрянников. Химия редкоземельных элементов. Томск, т. I, 1959; т. II, 1961. [2] R. Vickers. Chemistry of lanthanaroides. London, 1953. [3] Ф. Х. Спеддинг, А. Х. Даан. Редкоземельные металлы. М., 1965. [4] F. Trombe, I. Lories, ... Nouv. traité de Chimie miner, 8, 2 (1959). [5] И. Г. Рысс. Химия фтора и его неорганических соединений. М., 1956. [6] R. Vickers. The Chemistry of Yttrium and Scandium. New York, 1960. [7] Progr. in. Sc. and Techn. of Rare Earth, 1 (1960). [8] Редкоземельные металлы. М., 1957. [9] G. Hass, I. Ramsay, ... I. opt. Soc. Am., 49, 116 (1959). [10] F. Egra im, P. Ray. Ber. Deut. Chem. Ges. 62, 2, 1522 (1923). [11] Л. Р. Бацанова, Г. Н. Григорьева. Изв. СО АН СССР, 2, 115 (1962); 3, 83 (1963). [12] Л. Р. Бацанова, Г. Н. Григорьева.

- ева, С. С. Бацанов. В кн.: Спектроскопия. Методы применения. М., 1964. [13] Л. Р. Бацанова, Г. Н. Григорьева, С. С. Бацанов. ЖСХ 4, 1, 37 (1963). [14] Г. Н. Кустова, Л. Р. Бацанова, Ж. Пр. Спектр. 4, 1, 714 (1966). [15] H. Caspers, R. Vuchanan. J. Chem. Phys. 41, 1, 94 (1964). [16] С. С. Бацанов, В. Е. Дулепов, Л. И. Кожевана. ЖСХ, 8, 4, 714 (1967). [17] Landolt-Börnstein. 1, 4, 1955. [18] I. Oftedal. Zeit. Phys. Chem. 5, 272 (1929). [19] I. Oftedal. Zeit. Chem. Phys. 13, 190, (1931). [20] A. Zalkin, D. Templeton. I. Am. Chem. Soc. 75, 2453 (1953). [21] M. Mansmann. Z. anorg. Ch. 331, 1—2, 95 (1961). [22] K. Schlyter. Ark. för. Kemi. 5, 1, 61 (1953). [23] Q. Johnson, D. Templeton. J. Chem. Phys. 34, 6, 2004 (1961). [24] K. Thoma, G. Burton. Inorg. Chem. 5, 11, 1937 (1966). [25] Э. А. Батурина, Ю. А. Лукьянычев, О. Т. Молочков. Физика тв. тела 7, 6, 1892 (1965). [26] Ю. А. Лукьянычев, Э. А. Батурина, О. Т. Молочков. Изв. АН СССР. Неорг. мат. 1, 12, 2182 (1965). [27] K. Lee, A. Sher. Phys. Rev. Letter. 14, 25, 1027 (1965). [28] A. Sher, R. Solomon, K. Lee, M. Müller. Phys. Rev. 144, 2, 593 (1966). [29] L. Andersson, W. Proctor. Helv. Chim. Acta. 38, 4, 360 (1965). [30] Э. Е. Вайштейн, И. Б. Старый, М. Н. Бриль. ДАН СССР 151, 120 (1963). [31] S. Kern, P. Rassa. J. Ph. Chem. 26, 1625 (1965). [32] A. Bourg, N. Barbaroux, M. Bourg. Opt. Acta. 12, 2, 151 (1965). [33] T. Galer, I. Blocher, R. Bowmann. U.S. At. En. Comm. BMT—1706, 18 (1964). [34] S. Fujiwara. I. opt. Soc. Am. 53, Z, 880 (1963). [35] A. Gross, C. Stokes. US. Dep. Comm. off. Techn. Sezv. P. V. Rept. 145, 363 (1959). [36] A. Kirschenbaum, I. Cahill, C. Stokes. J. Inorg. Nucl. Chem. 15, 297 (1960). [37] A. Kirschenbaum, I. Cahill. I. Chem. Eng. Data 7, 1, 98. (1962). [38] П. А. Акишин, В. А. Наумов, В. М. Татевский. Вестн. МГУ, Химия, 1, 229 (1959). [39] П. А. Акишин, В. А. Наумов, В. М. Татевский. Кристаллогр. 4, 194 (1959). [40] О. П. Чаркин, М. Е. Дяткина. ЖСХ. 5, 6, 921 (1964). [41] L. Brewer,.... В кн. The Chem. and Metall. miscel. Mater., 1950. [42] У. Д. Верятин, В. П. Мишарев и др. Термодинамические свойства неорганических веществ. (Справочник.) М., 1965. [43] К. Е. Уикс, Ф. Е. Блок. Термодинамические свойства 65 элементов. М., 1965. [44] Г. И. Новиков, О. Г. Поляченко. Усп. хим. 33, 6, 732 (1964). [45] М. Х. Карапетьянц. ЖФХ. 30, 6, 593 (1956). [46] T. Perros, T. Munson. Chem. Educ. 30, 8, 402 (1953). [47] D. Wilcox, Bromley. I nd. Eng. Chem. 55, Z, 32 (1963). [48] R. Montgomery. Bur. Mines Rep. Invest. 5567 (1960). [49] I. Coughlin, I. Lacina. I. Phys. Chem. 69, 7, 2305 (1965). [50] О. Г. Поляченко. ЖНХ 10, 8 (1939); 12, 4, 851 (1967). [51] О. Г. Поляченко. Изв. АН СССР. Неорг. мат., 2, 6, 958 (1966). [52] I. Kury. US. At. En. Comm. UCRL. 2271 (1953); Chem. Ab. 48, 3834. [53] E. Rudzitis, E. van Deventer. Цит. по [70]. [54] Ю. В. Кондратьев, Р. Б. Добротин, А. В. Суворов, А. М. Герман. Вестн. ЛГУ, 22, 128 (1967). [55] Ю. В. Кондратьев, Р. Б. Добротин, А. В. Суворов. Стр. 61 наст. сборника. [56] H. Bommer, E. Nohmann. Z. anorg. Allgem. Ch. 248, 4, 373 (1941). [57] F. Spedding, I. Flynn. J. Am. Chem. Soc. 76, 6, 1474 (1954). [58] R. Montgomery, T. Hubert. US. Bur. Mines. Rep. Invest. 5525. [59] S. Stubfield, I. Rutledge, R. Phillips. J. Phys. Chem. 69, 3, 991 (1965). [60] Y. Barnett, V. Cunningham. Pap. press. 4-th Rare. Earth. Conf. April 1964. [61] О. Г. Поляченко, Г. И. Новиков. ЖНХ 9, 773 (1964). [62] E. Westrum, A. Beale. J. Phys. Chem. [63] E. King, A. Christensen. US. Bur. Mines Bull. 5510 Washington, 1959. [64] А. В. Суворов, Г. И. Новиков. Вестн. ЛГУ (в печати). [65] R. Thoma, C. Weaver. J. Phys. Chem. 65, 1096 (1961). [66] А. В. Суворов, Е. В. Кржижановская, Г. И. Новиков. ЖНХ, 11, 12, 2685 (1966). [67] M. Lim, A. Searcy. J. Phys. Chem. 70, 6, 1762 (1966). [68] R. Mar, A. Searcy. J. Phys. Chem. 71, 4, 888 (1967). [69] R. Kent, K. Zmbov, A. Kana'n,.... J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 6/7, 1419 (1966). [70] K. Zmbov, I. Margrave. J. Phys. Chem. 70, 11, 3379 (1966). [71] C. Halermann. J. Chem. Phys. 41, 9, 2818 (1964). [72] К. С. Краснов. Теплоф. высокие температур, 1, 139 (1966). [73] В. И. Веденеев, А. В. Гурвич и др. Энергия разрыва химических связей. (Справочник.) М., 1962. [74] В. А. Латимер. Окислительное состояние элементов и их потенциалы в водных растворах. М., 1954. [75] А. А. Аппен, В. Г. Глушкова, С. С. Каялова. Изв. АН СССР. Неорг. мат. 1, 4, 576 (1965). [76] T. Shimazaki, K. Niwa. Z. anorg. allg. Chem. 314, 1—2, 21 (1962). [77] К. Б. Яцимирский, И. А. Костроминна и др. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. Киев, 1966. [78] С. Mortimer. React. heat and Bond strength. London, 1962. [79] Л. В. Вилков, Н. Г. Ромбиди, В. Л. Спиридонов. ЖСХ 8, 5, 786 (1967). [80] С. С. Бацанов. ЖСХ, 3, 5, 616 (1962). [81] С. М. Ария. В кн. Проблемы современной химии координационных соединений. Вып. 1, Л., 1966.