

546
Г18

БЕЛОРУССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. С. М. КИРОВА

На правах рукописи

ГАМАНОВИЧ Николай Максимович

546.65

**ХИМИЯ И ТЕРМОДИНАМИКА
НЕКОТОРЫХ ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Специальность 02.00.01 — неорганическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Минск — 1979

Работа выполнена на кафедре общей и неорганической химии Белорусского технологического института им. С. М. Кирова.

Научный руководитель — доктор химических наук, профессор **Новиков Г. И.**

Официальные оппоненты: доктор химических наук **Продан Е. А.**,
кандидат химических наук **Баев А. К.**

Ведущее предприятие — государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности, город Москва.

Защита состоится 24 апреля 1979 г. в 10 часов на заседании специализированного совета К-056.01.33 по присуждению ученой степени кандидата наук в Белорусском технологическом институте им. С. М. Кирова.

Адрес: 220630, Минск-50, ул. Свердлова, 13-а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского технологического института им. С. М. Кирова.

Автореферат разослан «12» марта 1979 г.

**Ученый секретарь
специализированного совета,
кандидат химических наук**

ДЗЮБА Е. Д.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

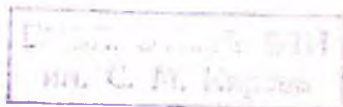
Актуальность проблемы. Известно большое число работ, посвященных изучению свойств обширного семейства оксохлоридов редкоземельных элементов (р.з.э.) состава $LnOCl$. Однако, в последние годы появились публикации, в которых отмечаются случаи образования смешанных соединений иного состава: Y_3O_4Cl , Ln_3O_4Br ($Ln=Nd, Sm, Eu, Yb$), Ln_3OCl_7 ($Ln=Y, Yb, Er$), $Ln_4O_3F_6$ ($Ln=La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y$).

Поскольку эти соединения существуют, возникает научно-познавательная цель изучения их и определения места в семействе оксохлоридов р.з.э. В связи с задачами хлорной металлургии особый интерес, по нашему мнению, представляют тетраоксохлориды р.з.э. (Ln_3O_4Cl), для которых прежде всего следует установить основные физико-химические характеристики и пределы устойчивости с позиций термодинамики и Периодического закона Д.И. Менделеева. Известно, что вся металлургия редкоземельных элементов построена на хлорировании (или фторировании) оксидных руд с последующим металлотермическим восстановлением галогенидов. Основным источником загрязнения полученного металла кислородом являются примеси оксохлоридов в хлоридных расплавах, избежать образования которых в производственных условиях трудно. Считалось установленным, что при хлорировании в качестве примеси образуется только одна форма $LnOCl$ и весь химизм рассчитывался в соответствии с этим условием. Поэтому, наличие других форм оксохлоридов может усложнить химизм металлотермических реакций, что необходимо учитывать в производственных процессах.

Ц е л ь и с л е д о в а н и я. Термодинамическое обоснование существования нового семейства соединений р.з.э. — тетраоксохлоридов и определение условий их синтеза. В связи с этим задачи диссертации можно сформулировать следующим образом:

1. Получить недостающие для анализа системы $Ln_2O_3 - LnCl_3$ экспериментальные данные изменения стандартных энтальпий образования из простых тел хлорида лютетия, оксохлорида лютетия и эрбия. 2. Изучить фазовые диаграммы систем $MeCl - LnOCl$ ($Me=Li, Na, K, Rb, Cs$; $Ln=La, Y, Er, Lu$).

3. Графическим методом оценить значения стандартных энтальпий образования из простых тел и энтропий тетраоксохлоридов (Ln_3O_4Cl) р.з.э.



528209

4. Произвести термодинамический анализ условий образования тетраоксохлоридов р.з.э. из оксидов и хлоридов, установить границы устойчивости их по отношению к процессам диспропорционирования по ступеням замещения.

Научная новизна и практическая ценность. В данной работе с использованием метода калориметрии растворения определены теплоты образования оксохлорида эрбия, хлорида и оксохлорида лантана. Впервые проведено термографическое и рентгенофазовое исследование систем $MeCl - LnOCl$ ($Me = Li, Na, K, Rb, Cs; Ln = Y, La, Er, Lu$). Синтезирован и идентифицирован методами химического и рентгенофазового анализа Er_2O_4Cl . С использованием графического метода анализа оценены значения изменения энтальпий образования из простых тел и энтропии тетраоксохлоридов всего ряда р.з.э. Проведен анализ условий образования и химизма, а также кислотно-основных свойств оксо- и тетраоксохлоридов р.з.э.

Результаты исследования могут быть использованы в качестве справочных данных, а также для уточнения химизма процессов металлотермического восстановления редкоземельных металлов в производственных условиях.

Апробация работы. Содержание основных разделов диссертации обсуждалось на седьмой всесоюзной конференции по калориметрии 31 января - 3 февраля 1977 года и на научно-технических конференциях Белорусского технологического института им.С.М.Кирова в 1975 и 1979 годах.

Публикации. По теме диссертации опубликовано три работы.

Объем работы. Диссертационная работа изложена на 168 страницах машинописного текста, включая 54 таблицы и 50 рисунков. Список использованной литературы включает 91 наименование.

Содержание работы. Во введении обосновывается актуальность постановки данного исследования. В обзоре приведены литературные данные по теплотам образования и энтропии оксидов, хлоридов и оксохлоридов р.з.э., а также по методам синтеза тетраоксохлорида иттрия. В главах II и IV изложены и обсуждены результаты экспериментальных исследований. Приведены выводы и приложение.

МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

1. Используемые в работе оксохлориды лантана, эрбия и лютетия состава $LnOCl$ ($Ln = Y, La, Er, Lu$) синтезированы методом хлорирования соответствующих оксидов газообразным хлором. Оксохлорид иттрия получен дегидратацией кристаллогидрата $YCl_3 \cdot 6H_2O$, в свою очередь полученного из оксида иттрия действием соляной кислоты. Кристаллогидрат упаривали на водяной бане досуха, а затем прокальвали на воздухе при $t = 400^\circ C$ до прекращения выделения хлористого водорода. Полученные оксохлориды идентифицировались методами рентгенофазового и химического анализов.

Безводные хлориды эрбия и лютетия получены путем хлорирования их оксалатов в токе хлора, насыщенного четыреххлористым углеродом, при медленном повышении температуры от $150^\circ C$ до $500^\circ C$.

Продукты синтеза анализировались на содержание ионов хлора и р.з.э. соответственно меркурометрическим методом и комплексометрическим титрованием трилоном Б с индикатором ксиленоловым оранжевым.

2. Измерения теплот растворения $ErOCl$, $LuOCl$, $LuCl_3$ и металлического лютетия проводили калориметрическим методом с помощью калориметра растворения с изотермической оболочкой. Герметизированная калориметрическая ячейка емкостью 200 см^3 , изготовленная из титана, во время опыта находилась в добавочном стакане-оболочке из алюминия с зеркальной внутренней поверхностью, служащей экраном. Ячейка снабжена нагревателем из константановой проволоки, магнитной мешалкой пропеллерного типа, держателем для ампул и устройством для их раздавливания. В качестве калориметрического термометра использовали точечный термометр ММТ-4 (36 ком при $55^\circ C$) с малой инерционностью. Термическая и тепловая чувствительность калориметра составили соответственно $10^{-4} \text{ }^\circ C$ и $\pm 0,002$ кал. Оценку случайных погрешностей измерения проводили с использованием критерия Стьюдента при заданной величине надежности $\alpha = 0,95$ и формул дисперсионного анализа. При определении теплот растворения в качестве растворителя был взят 2,032M раствор соляной кислоты при температуре $54,5^\circ C$, обеспечивающий достаточную скорость растворения препаратов.

3. Для исследования взаимодействия оксохлорида лантана, иттрия, эрбия и лютеция с расплавами щелочных металлов использовали термографический метод, оформление которого позволяло исключить взаимодействие расплавов хлоридов с кислородом воздуха. Термографическая ячейка состояла из жароупорного металлического блока с алундовым тиглем, помещенным в кварцевую трубу с запаянным дном, которая в свою очередь вставлялась в изготовленный из шамота стакан, служащий корпусом нагреваемого участка печи. Кварцевая труба закрывалась двумя крышками, через которые проходили трубки для ввода термопары и подачи очищенного азота. Скорость нагревания и охлаждения печи составляла 2 - 3⁰С в минуту. Скорость подачи очищенного азота - 1 л в час. При исследовании систем на основе хлорида рубидия, цезия, а также оксохлоридов эрбия и лютеция тигли заменяли запаянными ампулами. Изменение температуры фиксировалось платино-платинородиевой термопарой и записывалось с помощью электронного потенциомера ЭПН - 09 МЗ.

С целью определения равновесных температур фазовых переходов снятие кривых нагревания и охлаждения проводили многократно, а составы предварительно выдерживали в течение 2-х часов при температурах на 50-100⁰С выше температур плавления хлоридов щелочных металлов.

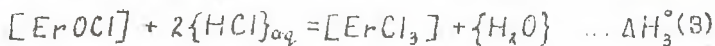
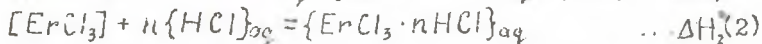
4. Для определения фазового состава продуктов взаимодействия хлоридов щелочных металлов с оксохлоридами иттрия, лантана, эрбия и лютеция образцы подвергались рентгенофазовому анализу^(х). Съемку проводили на дифрактометре УРС-5 ИМ на медном излучении ($Cu_{K\alpha}$).

РАСЧЕТ ЗНАЧЕНИЙ СТАНДАРТНЫХ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ХЛОРИДА ЛЮТЕЦИЯ, ОКСОХЛОРИДОВ ЭРБИЯ И ЛЮТЕЦИЯ

I. Полученные нами данные по теплотам растворения оксохлорида и трихлорида эрбия позволили рассчитать значение стандартной энтальпии образования оксохлорида эрбия с использова-

х) Автор выражает благодарность сотруднику кафедры физической химии БТИ Стругачу Л.М. за предоставленную возможность выполнить эту часть исследования и помощь в работе.

нием следующего термохимического цикла:

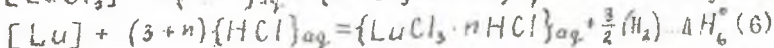


В результате расчета энтальпии образования оксохлорида эрбия по уравнению (3) получено значение

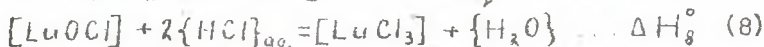
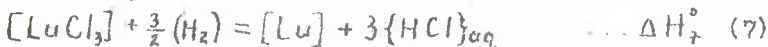
$$\Delta H_{f, 298}^{\circ} = -228,8 \pm 0,7 \text{ ккал.моль}^{-1}$$

В пересчете на стандартные условия, используя оденочные значения ΔC_p , получаем для $ErOCl$ $\Delta H_{f, 198}^{\circ} = -228,9 \pm 0,7$ ккал.моль⁻¹.

2. Расчет стандартных энтальпий образования трихлорида и оксохлорида лутетия производили по следующему термохимическому циклу:



Решая совместно уравнения 4-6 были получены следующие гипотетические процессы:



Расчет по уравнениям (7) и (8) позволил получить значения энтальпий образования $LuCl_3$ и $LuOCl$ из простых тел при 327,5°K равные соответственно: $-224,5 \pm 1,2$ и $-222,5 \pm 2,3$ ккал. моль⁻¹, а после приведения к стандартным условиям

$$\Delta H_{f, 298}^{\circ} LuCl_3 = -224,7 \pm 1,2 \text{ ккал.моль}^{-1}$$

$$\Delta H_{f, 298}^{\circ} LuOCl = -226,6 \pm 2,3 \text{ ккал.моль}^{-1}$$

ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ И РЕНТГЕНОФАЗОВОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ $MeCl-LuOCl$ Me - ЩЕЛОЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ; $Lu = Y, La, Er, Lu$

Термографическим и рентгенофазовым исследованием систем $MeCl-LuOCl$ установлено:

I. В системах $MeCl-LaOCl$ ($Me = Li, Na, K, Cs$) отсутствуют какие-либо термические эффекты. Проплавленные образцы состоят из механической смеси хлоридов щелочного эле-

мента и оксохлорида лантана.

2. В системах $MeCl - YOCi$ характер взаимодействия хлорида каждого щелочного элемента и оксохлорида иттрия имеет свои особенности:

- а) с хлоридом лития взаимодействия нет;
- б) в системе $NaCl - YOCi$ продуктами взаимодействия являются оксид иттрия и тетраоксохлорид;
- в) в системах $KCl - YOCi$, $RbCl - YOCi$ и $CsCl - YOCi$ кристаллическими продуктами взаимодействия является тетраоксохлорид.

3. а) в системе $NaCl - ErOCi$ процесс образования тетраоксохлорида эрбия протекает неглубоко;

б) системы $KCl - ErOCi$ и $RbCl - ErOCi$ характеризуются глубоким взаимодействием компонентов с образованием тетраоксохлоридов эрбия;

в) в системе $CsCl - ErOCi$, а также в системах

$MeCl - LuOCi$, продуктами взаимодействия являются соответственно оксиды эрбия и лютеция.

ОЦЕНКА ЗНАЧЕНИЙ СТАНДАРТНЫХ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ТЕТРАОКСОХЛОРИДОВ Р.З.Э. И ХАРАКТЕРИСТИКА КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ

1. Для оценки значений стандартных энтальпий образования тетраоксохлоридов р.з.э. мы использовали графический метод, основанный на монотонности зависимости энергетических характеристик соединений от их состава. Этот метод, разработанный С.А. Шукаревым и его школой, дает, как правило, наиболее взаимосогласованные результаты. Сравнение экспериментального значения $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ для Y_3O_4Cl равного - 696,6 ккал.моль⁻¹ с оцененными нами (- 699 ккал.моль⁻¹) указывает на достаточную сходимость их.

2. Полученные значения $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ тетраоксохлоридов были прежде всего использованы нами для анализа кислотно-основных свойств этих соединений. В качестве критерия кислотно-основных свойств была взята разность энтальпий образования хлорида и тетраоксохлорида (или оксохлорида) $\Delta H_{хлр}^{\circ} - \Delta H_{охл}^{\circ}$, которая сравнивалась с разностью энтальпий образования хлорида и оксида ($\Delta H_{хлр}^{\circ} - \Delta H_{окс}^{\circ}$). Первая разность представляет собой изменение энтальпии процесса замещения кислорода в оксохлориде или тетраоксохлориде на хлор, а вторая - изменение

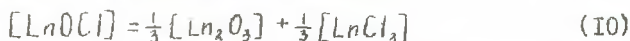
энтальпии процесса замещения кислорода в оксиде на хлор с образованием хлорида.

В результате анализа установлено, что соединения элементов конца семейства лантаноидов и скандия характеризуются амфотерностью. Несмотря на то, что тетраоксохлориды по отношению к оксохлоридам являются более основными и характеризуются большей величиной разности ($\Delta H_{\text{хлр}}^{\circ} - \Delta H_{\text{окл}}^{\circ}$), нарастание кислотных свойств у них происходит интенсивнее.

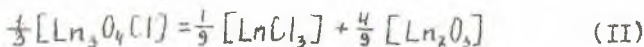
ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УСТОЙЧИВОСТИ ТЕТРАОКСОХЛОРИДОВ Р.З.Э.

1. Используя графический метод произведена оценка значений энтропий тетраоксохлоридов р.з.э.

2. С целью выяснения возможности образования тетраоксохлоридов в результате диспропорционирования оксохлоридов по одной из двух возможных схем (9):



а также устойчивости $\text{Ln}_3\text{O}_4\text{Cl}$ к процессам диспропорционирования:



нами проведено сравнение значений ΔH_{298}° процессов (9-12). Поскольку эти твердофазовые реакции характеризуются близкими к нулю значениями ΔS_{298}° , достаточно строго выполняется условие $\Delta \mathcal{F}^{\circ} \approx \Delta H_{298}^{\circ}$. Основные результаты анализа можно сформулировать следующим образом:

а) Процессы (9) и (10) для оксохлоридов цериевой группы заметно эндэргичны ($\Delta \mathcal{F}_T^{\circ} \approx +7 + 15 \text{ ккал.моль}^{-1}$) и, следовательно, осуществимость их маловероятна.

б) Для элементов иттриевой группы те же процессы менее эндэргичны ($\Delta \mathcal{F}_T^{\circ} \approx \pm 1 \text{ ккал.моль}^{-1}$), следовательно, распад оксохлоридов гольмия, эрбия, тулия и лютеция с образованием тетраоксохлоридов более вероятен. В процессе диспропорционирования оксохлорида иттербия возможен переход в двухвалентное состояние, что может коренным образом изменить его химизм. Образовавшиеся за счет процесса (9) тетраоксохлориды гольмия,

эрбия и тулия будут стабилизироваться за счет эндэргичности реакций (II) и (I2). Исключение составляет тетраоксохлорид лютеция, который экзэргически диспропорционирует с образованием оксида лютеция.

в) Распад оксохлоридов элементов III-B подгруппы с образованием тетраоксохлорида по схеме (9) более экзэргичен в случае скандия, однако за счет процессов (II) и (I2) наиболее устойчивым оказывается тетраоксохлорид иттрия. Таким образом, устойчивые формы тетраоксохлоридов гольмия, эрбия и иттрия могут быть получены нагреванием оксохлоридов в инертной атмосфере.

2. Другим возможным способом синтеза тетраоксохлоридов р.з.э. может быть метод частичного замещения хлора в оксохлориде на кислород. С этой целью нами произведен термодинамический анализ процессов замещений по первой (I3) и второй (I4) ступеням:



Приняв в качестве критерия их осуществимости $K_p=1$ (что соответствует $\Delta Y_T^\circ=0$), мы вычислили значения температур ($T = \frac{\Delta H_{T, \text{эф}}^\circ}{\Delta S_{T, \text{эф}}^\circ}$), при которых это условие выполняется. Численные значения этого Т-фактора мы использовали при анализе химизма процессов (I3) и (I4). Расчет показал, что значение Т-фактора на первой ступени (I3) ниже, чем на второй. Особенно велика разность $T_{I4} - T_{I3}$ для соединений элементов периевой группы, обладающих более основными свойствами по сравнению с соединениями элементов иттриевой группы. С увеличением порядкового номера р.з.э., т.е. с усилением кислотных свойств, процесс замещения хлора кислородом, как по первой, так и по второй ступеням становится и менее энергоемким (Т-фактор меньше) и сближается по значениям Т-фактора. Для соединений элементов периевой группы этот барьер значительно выше 1300°С (по обоим ступеням), поэтому рассматриваемые процессы до диспрозита не характерны. Для соединений диспрозита и гольмия первая ступень замещения (I3) реализуется в пределах 1070-430°К, а вторая - при более высоких температурах (2500-1000°К). Разность температур первой и второй ступеней в данном случае

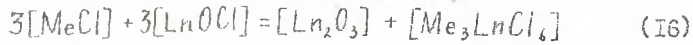
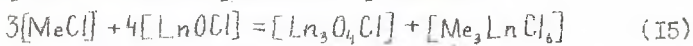
вполне достаточна для устойчивого существования тетраоксохлоридов диспрозия и гольмия. Для соединений элементов конца семейства - эрбия, тулия и лютеция эта разность между первой и второй степенями становится уже менее 200°. Такого барьера недостаточно для остановки процесса замещения на стадии (IЭ) и форма Ln_2O_4Cl становится неустойчивой.

Анализируя зависимость значений Т - фактора от порядкового номера элементов подгруппы скандия, можно сделать вывод, что путем замещения хлора на кислород в оксохлориде получается только тетраоксохлорид иттрия, т.к. разность между значениями Т-фактора первой и второй ступеней замещения велика, а первая ступень может быть равновесно осуществлена при низкой температуре.

Таким образом, путем равновесного замещения хлора на кислород в оксохлориде могут быть синтезированы тетраоксохлориды диспрозия, гольмия и иттрия.

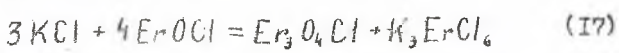
3. Особый интерес представляет процесс взаимодействия оксохлоридов с расплавами хлоридов щелочных металлов, в результате которого возможно образование тетраоксохлоридов р.з.э. и их комплексных хлоридов.

Термодинамический расчет ΔH° процессов:



где $Me = K$; $Ln = Ce, Pr, Nd, Sm$ показал, что комплексообразование значительно снижает эндотермичность процесса образования тетраоксохлорида.

4. В качестве экспериментального подтверждения изложенного выше приведем результаты проведенного нами синтеза тетраоксохлорида эрбия. Тетраоксохлорид эрбия мы синтезировали прокаливанием смеси 25 мол. % оксохлорида эрбия и 75 мол. % хлорида калия по схеме:



при 790°С в запаянной ампуле. Полученный твердый продукт промывали водой до отрицательной реакции на ионы хлора и калия, а также раствором $O,1N$ азотной кислоты, в которой оксид и оксохлорид легко растворяются, а тетраоксохлорид эрбия практи-

чески не растворим. Полученный тетраоксохлорид представляет собой крупные, блестящие, чешуйчатые кристаллы светло-розового цвета. В 2M растворе азотной кислоты он растворяется на холоде чрезвычайно медленно и повышение температуры мало влияет на кинетику этого процесса.

Тетраоксохлорид эрбия подвергался нами химическому и рентгенофазовому анализу. Результаты химического анализа приведены в таблице I.

Т а б л и ц а I.

Химический состав синтезированного тетраоксохлорида эрбия

№ п/п	Содержание ионов, масс. %		
	Er^{3+}	Cl^-	O^{2-}
I	82,87	6,67	10,46
2	83,51	6,62	9,87
3	82,27	6,61	11,12
среднее :	82,88	6,63	10,48

Теоретическое содержание элементов в $Er_4O_7Cl_2$: Er^{3+} - 83,45 %, Cl^- - 5,89 %, O^{2-} - 10,66 %.

Расчет химического анализа показал, что синтезированный продукт представляет собой тетраоксохлорид (92,7 %) с примесью оксохлорида эрбия (7,2 %).

Используя данные по теплотам образования хлорида калия, оксохлорида и тетраоксохлорида эрбия, а также оцененную нами величину для K_3ErCl_6 ($\Delta H_{1298}^\circ \approx -7 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$), мы рассчитали значения ΔH_{1298}° и ΔS_{1298}° процесса (17), которые соответственно равны $-5 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $+20 \text{ э.е.}$ Отсюда значение ΔG_T° процесса (17) при $300^\circ K$ будет равно -11 , а при $1000^\circ K$ = $-25 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. Полученные результаты оценок свидетельствуют об экзотергичности процесса образования тетраоксохлорида эрбия из смеси хлорида калия и оксохлорида эрбия.

О ВОЗМОЖНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ТЕТРАОКСОХЛОРИДОВ Р.З.Э.
ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАННОЙ
ОКСОХЛОРИДОВ С ОБРАЗОВАНИЕМ ГАЗООБРАЗНЫХ ХЛОРИДОВ

Определению значений $\Delta H_{T, 298}^{\circ}$ оксохлоридов посвящено большое число работ. При этом чаще всего авторы этих работ использовали тензиметрический метод измерения давления пара хлорида р.з.э., получающегося при высокотемпературном диспропорционировании оксохлоридов по ступеням замещения. При расчете значений $\Delta H_{T, 298}^{\circ}$ принималась только схема диспропорционирования оксохлорида с образованием оксида:



Однако, как это было показано выше, оксохлорид может разлагаться не только по схеме (18), но и с образованием тетраоксохлорида:



Следовательно, если реализуется процесс (9), то химизм разложения оксохлорида будет иным, а поэтому и рассчитанные авторами значения термодинамических характеристик могут быть ошибочными.

С целью установления преобладающего процесса при диспропорционировании оксохлоридов и определения границ устойчивости тетраоксохлорида, нами проведен расчет значений ΔH_{298}° и ΔS_{298}° реакций (18) и (19), а также реакция (20) разложения образующегося при этом тетраоксохлорида:



и рассчитаны значения Т-фактора процессов (18-20). Анализируя полученные результаты можно сделать вывод, что для элементов цериевой группы при высокотемпературном диспропорционировании наиболее устойчивым будет оксид р.з.э. Далее по семейству р.з.э. тенденция к образованию оксида падает, а тетраоксохлорида нарастает. Но поскольку Т-фактор процесса (20) для соединений эрбия, тулия и лантана равен или ниже Т-фактора процесса (19), то устойчивое существование тетраоксохлорида в указанных системах маловероятно.

Таким образом, оксохлориды цериевой группы диспропорционируют при высоких температурах, по-видимому, только с образованием оксида. Что же касается оксохлоридов иттриевой группы,

и в особенности оксохлоридов тербия, диспрозия и гольмия, то при их диспропорционировании возможно образование тетраоксохлоридов, а это означает, что в ранее проведенных расчетах значений ΔH_f° для LnOCl по тензиметрическим данным могли быть допущены неточности. Для более полного выяснения вопроса о высокотемпературном диспропорционировании оксохлоридов необходимо провести изучение этих процессов с тщательной идентификацией образующихся при этом нелетучих форм соединений.

ВЫВОДЫ

1. Методом калориметрии растворения в калориметре с изотермической оболочкой при температуре $54,5^{\circ}\text{C}$ изучены процессы растворения в соляной кислоте металлического лантана, хлорида эрбия, оксохлоридов эрбия и лантана и определены значения тепловых эффектов этих процессов.

Используя термохимические циклы, получены значения стандартных энтальпий образования из простых тел кристаллических LuCl_3 , LuOCl и ErOCl равные соответственно: $-224,7 \pm 1,2$; $-222,6 \pm 2,3$; $-228,9 \pm 0,7$ ккал.моль $^{-1}$. Эти данные, помимо ценности в качестве справочных, необходимы для последующего термодинамического анализа моно- и тетраоксохлоридов в семействе р.э.э.

2. Методом дифференциально-термического анализа изучены системы $\text{MeCl}-\text{LnOCl}$ (Me - щелочной элемент, Ln - иттрий, лантан, эрбий, лантандий).

Установлено, что оксохлорид лантана практически не взаимодействует с хлоридами щелочных металлов, в отличие от оксохлорида иттрия, образующего глубокие эвтектики ($\text{KCl}-110^{\circ}$, $\text{RbCl}-68^{\circ}$, $\text{CsCl}-50^{\circ}$); оксохлорид эрбия слабо взаимодействует с хлоридом лития, но дальше тенденция к взаимодействию усиливается, так что хлорид рубидия и цезия уже образуют с ним глубокие эвтектики (70° и 50° соответственно); оксохлорид лантандия образует с хлоридами щелочных металлов глубокие эвтектики ($\text{NaCl}-30^{\circ}$, $\text{KCl}-96^{\circ}$, $\text{RbCl}-58^{\circ}$). Характер взаимодействия позволяет предполагать не только простое растворение, но и химическое взаимодействие с диспропорционированием исходного оксохлорида и образованием оксида, тетраоксохлорида или их смесей.

3. Методом рентгенофазового анализа изучены как исходные компоненты систем $MeCl-LnOCl$ ($Me = Na, K, Rb, Cs$), так и кристаллические продукты взаимодействия в них.

Установлено, что продуктами взаимодействия являются:

- а) в системах $MeCl-YOCl$ и $MeCl-ErOCl$ - тетраоксохлориды, в системе $CsCl-ErOCl$ - оксид эрбия;
- б) в системах $MeCl-LuOCl$ - оксид лютеция;
- в) в системах $MeCl-LaOCl$ - механическая смесь хлоридов щелочных элементов и оксохлорида лантана.

4. Сплавлением 25 мол. % оксохлорида эрбия и 75 мол. % хлорида калия при $790^{\circ}C$ синтезирован тетраоксохлорид эрбия, представляющий собой чешуйчатые кристаллы светло-розового цвета. Продукт был идентифицирован с помощью химического и рентгенофазового анализов. Произвести калориметрическое исследование нового соединения не удалось, т.к. в отличие от оксида и оксохлорида эрбия оно чрезвычайно медленно растворяется в кислотах.

5. На основании совокупности результатов собственных исследований и сопоставляя их с разрозненными данными из литературы предположено, что наряду с хорошо изученной формой оксохлорида существует еще не изученная, но характерная для всего семейства р.з.э. форма Ln_2O_4Cl .

Используя метод корреляции энергетических характеристик соединений и их форм, оценены значения энтальпий образования и энтропий кристаллических тетраоксохлоридов. Оценка для оксохлорида иттрия (-233 ккал.моль $^{-1}$ на грамм-атом связанного р.з.э. согласуется с экспериментальным значением ($-232,2$ ккал.моль $^{-1}$).

6. Оцененные значения энтальпий образования тетраоксохлоридов семейства р.з.э. позволили произвести термодинамический анализ процессов:

- а) диспропорционирования оксохлоридов с образованием твердых продуктов тетраоксохлоридов (оксидов) и хлоридов р.з.э.;
- б) частичное и полное замещение хлора в оксохлориде газообразным кислородом с образованием тетраоксохлорида (оксида) и газообразного хлора;
- в) частичный и полный высокотемпературный гидролиз оксохлоридов с образованием тетраоксохлоридов (оксидов) и хлористого водорода;

г) диспропорционирование оксохлоридов в присутствии хлоридов щелочных металлов с образованием тетраоксохлоридов (оксидов) и комплексных хлоридов;

д) диспропорционирование оксохлоридов с образованием газообразного хлорида р.з.э. и кристаллического тетраоксохлорида (оксида).

Анализ позволил сделать вывод о т л, что при термическом диспропорционировании оксохлорида $LnOCl$, термически устойчивые формы Ln_2O_4Cl могут образовать гольмий, эрбий и иттрий; при замещении хлора в оксохлориде на кислород - тербий, диспрозий, гольмий и иттрий; при высокотемпературном гидролизе парами воды - диспрозий, гольмий и иттрий; в присутствии хлоридов щелочных металлов - иттрий и эрбий (здесь экспериментальные и оценочные данные совпадают). Наилучшие результаты получаются при взаимодействии оксохлоридов с хлористым калием. Диспропорционирование оксохлоридов при высоких температурах с образованием газообразных хлоридов р.з.э. может привести к образованию Ln_2O_4Cl у оксохлоридов тербия, диспрозия и гольмия.

7. На основании оцененных стандартных значений интальпий образования тетраоксохлоридов р.з.э., а также табличных значений этой характеристики для оксидов, хлоридов и оксохлоридов тех же элементов рассмотрен вопрос о кислотно-основных свойствах тетраоксо- и оксохлоридов. В качестве сравнительной меры кислотно-основных свойств выбрана конкуренция диагональных аналогов хлора и кислорода в этих гибридных соединениях, которая находит свое качественное выражение в тепловых эффектах процессов замещения кислорода на хлор в оксидах и тетраоксохлоридах (или оксохлоридах) рассматриваемого семейства элементов.

Проведенный анализ позволяет сделать следующие выводы:

а) тетраоксохлориды характеризуются большей основностью, чем оксохлориды;

б) разность кислотно-основных свойств тетраоксо- и оксохлоридов наибольшая у соединений элементов цериевой группы и наименьшая - иттриевой. Тетраоксохлориды и оксохлориды элементов конца семейства р.з.э., а также скандия характеризуются практически одинаковыми кислотно-основными свойствами;

в) кислотно-основные свойства тетраоксохлоридов и оксохлоридов р.з.э. заметно изменяют характер монотонности при пере-

ходе от элементов цериевой к элементам иттриевой группы.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Гаманович Н.М., Глыбин В.П. Термохимическое исследование оксохлорида эрбия. "Ж. физ. химии", 1974, т.38, № II, с.2883.
2. Гаманович Н.М., Глыбин В.П., Добротин Р.Б. Исследование оксохлоридов лантана, иттрия и эрбия в расплавах хлоридов щелочных металлов. "Ж. неорганической химии", 1977, т.22, № I, с.193-196.
3. Гаманович Н.М., Глыбин В.П., Новиков Г.И. Стандартная энтальпия образования трихлорида и оксохлорида лутеция. Седьмая всесоюзная конференция по калориметрии (расширенные тезисы докладов), 1977, I-НОР, Черноголовка, с. 46-50.

ГАМАНОВИЧ Николай Максимович

ХИМИЯ И ТЕРМОДИНАМИКА НЕКОТОРЫХ ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

ЛТ 01609 Подписано к печати 21.02.79г.

Формат 60 x 84 1/16 Объем печ. л. 1,0

Тираж 100 экз. Заказ 5280 Бесплатно.

Отпечатано на ротационной Молодечненской типографии
"Победа".

222310, г. Молодечно, Приштыцкого, 1.