

УСПЕХИ ХИМИИ

Т. XXIX

1960 г.

Вып. I

ГИДРИДЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

B. И. Михеева и M. E. Кост

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	55
I. Данные о взаимодействии редкоземельных металлов с водородом	56
1. Лантан и водород	57
2. Церий и водород	58
Кинетика гидрирования церия	58
О составе гидридов церия	59
Давление диссоциации гидридов церия	60
Структура гидридов церия	61
Физические свойства гидридов церия	62
Химические свойства гидридов церия	63
Двойные гидриды церия и алюминия	64
3. Празеодим и водород	64
4. Неодим и водород	65
5. Самарий и водород	65
6. Европий и водород	65
7. Гадолиний и водород	65
8. Иттербий и водород	66
II. О некоторых особенностях гидридов редкоземельных элементов	66
Заключение	71

ВВЕДЕНИЕ

Развивая метод физико-химического анализа Н. С. Курнаков уделил особое внимание одному из основных вопросов неорганической химии — определению понятия химического соединения и взаимосвязи его с раствором^{1, 2}.

Выдвинутое им при изучении металлических сплавов понятие о «бертоллидах» — фазах, лишенных сингулярных точек, оказалось распространенным и на другие классы неорганических соединений. В частности, Курнаков (1, стр. 134) отметил и гидриды переходных металлов как интересные представители фаз переменного состава. Курнаков считал, что основой бертоллидных фаз являются соединения, находящиеся в состоянии диссоциации. Более глубокое изучение свойств металлических бертоллидов^{3, 4} привело к представлению о переменной валентности металлов и о диссоциации как подвижном равновесии между разными валентными состояниями одного из компонентов. Однако при изучении металлических фаз такой вывод можно было сделать только на основе изучения диаграмм состав — свойство, экспериментальных и построенных на основе закона действия масс. Ни препартивными методами, ни методами рентгеноструктурного анализа доказать существование различных соединений в пределах металлических бертоллидов невозможно.

Работы последних лет показали, что химия гидридов представляет большие возможности проникновения в природу фаз переменного состава, чем химия металлов, так как при изучении гидридов метод построения диаграмм состав — свойство может быть дополнен синтезом гидридов и их производных реакциями солей металлов с различными восстановителями в неводных средах.

Особое положение водорода среди других элементов приводит к большому разнообразию его соединений. Реагируя почти со всеми элементами периодической системы и обнаруживая самые различные возможности химической связи, водород уже характером своих соединений с другими элементами позволяет выяснить их химическую природу.

За последнее время проявляется значительный интерес к гидридам редкоземельных металлов, оправданный своеобразием их химической природы и возможностями практического использования в металлургии, вакуумной технике, практике неорганического синтеза и др.

Однако гидриды редкоземельных металлов, несмотря на то, что они известны давно, до последнего времени не были изучены столь подробно, чтобы судить о характере химической связи водорода в них. Только за последние годы число работ, посвященных условиям получения, изучению состава и свойств гидридов редкоземельных металлов, непрерывно возрастает. Настоящая статья ставит целью обобщение опубликованного материала по гидридам редкоземельных металлов.

I. ДАННЫЕ О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С ВОДОРОДОМ

Общим методом получения гидридов редкоземельных элементов является непосредственное взаимодействие металла с водородом. Реакция в ряде случаев даже при комнатной температуре идет довольно активно. Однако практика изучения редкоземельных металлов показывает, что непосредственное гидрирование их молекулярным водородом при низких температурах иногда протекает довольно инертно. В таких случаях, например, для церия, применяется предварительная термическая обработка путем нагревания металла в вакууме⁵.

Ряд исследователей связывает происходящее при этом активирование с появлением системы микроскопических трещин, облегчающих внедрение водорода в металл⁶. Высказывалась также точка зрения, что активирование связано с растворением при повышении температуры окислов церия, блокирующих поверхность металла.

Диалер показал^{7, 8}, что активация церия путем термической обработки связана с переведением инертной в отношении водорода β -формы металла в активную γ -форму.

Кроме указанного непосредственного взаимодействия металла с водородом, в последнее время гидриды переходных элементов получаются обменными реакциями в неводных и водных средах.

Например, общеизвестен способ получения гидрида меди реакциями солей меди с гипофосфитами в водной среде^{9, 10}. Такой метод, однако, мало применим для редкоземельных элементов ввиду большой химической активности их гидридов.

С другой стороны, известно, что гидриды элементов семейства железа и подгруппы вольфрама и ванадия получаются реакциями их галогенидов с фенилмагнийбромидом в атмосфере водорода¹¹⁻¹⁶. Гидриды цинка и кадмия получены реакцией с алюмогидридом лития в эфирном растворе¹⁷.

Аналогичные методы были применены и для редкоземельных элементов. Было обнаружено, что взаимодействие эфирных растворов бромида церия и алюмогидрида лития приводит не к образованию простого гидрида, а к выпадению желтого осадка двойного гидрида церия и алюминия $\text{Ce}(\text{AlH}_4)_3$ ¹⁸⁻²⁰.

Синтез двойных боро- и алюмогидридов многих переходных металлов^{21, 22} имеет принципиальное значение для подтверждения реальности существования их простых гидридов. На основе общеизвестного принципа стабилизации простых соединений за счет комплексообразования, можно считать, что, например, установление существования

соединения $M(H_4)_n$ свидетельствует в пользу возможности осуществления в принципе и синтеза простого соединения MH .

1. ЛАНТАН И ВОДОРОД

По данным ранних работ Винклера²³, Матиньона²⁴, Мутмана и сотрудников²⁵⁻²⁷, Сивертса²⁸ и др. «лантановый мишметалл», т. е. сплав лантана с другими редкоземельными металлами, с преобладанием лантана, в мелкодиспергированном состоянии реагирует с водородом уже при комнатной температуре. При этом от кусочков металла, по мере поглощения водорода, отщепляются объемистые серовато-черные пластиинки, так как гидрирование лантана сопровождается увеличением объема на 13%.

Состав гидрида лантана, по Винклеру²³, отвечает формуле LaH_2 (1,43 вес. % H, 66,7 ат. % H) и по Мутману и Крафту²⁷ — LaH_3 (1,95 вес. % H, 69, ат. % H). По данным последних работ²⁹ состав продукта насыщения лантана водородом при комнатной температуре отвечает формуле LaH_3 .

О получении дейтерида LaD_3 также сообщается в работе Вилларда²⁹. Свойства его близки к свойствам гидрида лантана.

Плотность гидрида лантана состава $LaH_{2,76}$ по данным Сивертса³⁰ составляет $5,83 \text{ г}/\text{см}^3$, рассчитанная из рентгенографических данных³¹ плотность LaH_2 составляет $5,14 \text{ г}/\text{см}^3$.

Теплота образования препарата состава $LaH_{2,76}$ равна 40,09 ккал/моль H_2 ²⁸, т. е. составляет величину, примерно, того же порядка на единицу валентности, что и теплоты образования гидридов щелочных и щелочноземельных металлов. Согласно данным Мулфорда и Холли³², теплота образования дигидрида лантана несколько больше, и равна 49,7 ккал/моль H_2 .

Сивертс^{5, 30, 33} нашел, что содержание водорода в препаратах гидрида лантана зависит от давления водорода над металлом и что при равном содержании водорода давление при повышении температуры возрастает. Поэтому он рассматривает гидрид лантана не как определенное соединение, но как твердый раствор водорода в лантане.

Однако более точные измерения упругости диссоциации гидрида лантана показали постоянство давления, вплоть до состава LaH_2 ³². При поглощении же лантаном больших количеств водорода наблюдается резкое повышение давления диссоциации. Такое явление авторы³² объясняют существованием двух твердых фаз в области $La-LaH_2$ в то время как область LaH_2-LaH_3 представляет собой одну фазу, вероятно твердый раствор водорода в дигидриде лантана.

За самое последнее время гидрид лантана изучался неоднократно и главным образом с применением рентгенографических методов исследования. Росси^{34, 35} для образца, содержащего $200 \text{ см}^3 H_2$ на 1 г металла ($LaH_{2,5}$), установил кубическую решетку с $a_0=5,63-5,64 \text{ \AA}$. В результате работы Холли, Захариазена и др.³¹, выполненной рентгено- и нейтронографическим методами, и построения диаграмм зависимости равновесного давления от температуры и концентрации³², а также в результате изучения микроструктуры было установлено, что ниже содержания водорода, отвечающего составу гидрида LaH_2 (1,43 вес. % H, $160 \text{ см}^3 H_2$ на 1 г) сплавы состоят из двух фаз: металла и гидрида. Гидрид LaH_2 имеет гранецентрированную кубическую решетку типа CaF_2 с $a_0=5,667 \text{ \AA}$, и способен к дальнейшему растворению водорода: около состава $LaH_{2,39}$ (70,6 ат. % H) параметр решетки падает до $5,63 \text{ \AA}$. При этом дополнительные атомы водорода в гидридах с большим содержанием водорода, чем отвечающее формуле LaH_2 распределены статистически в октаэдрических пустотах кубической гранецентрированной решетки. Высказано предположение, что для получения

вещества состава LaH_3 необходимо давление водорода свыше одной атмосферы³¹.

В то же время в ранее опубликованных работах Сталинского³⁶ для образцов состава $\text{LaH}_2 - \text{LaH}_3$ показано изменение параметра гранецентрированной кубической решетки в пределах от 5,66 до 5,60 Å. Одновременно проведенное этим автором измерение плотности образцов состава $\text{LaH}_{0,1} - \text{LaH}_{2,97}$ подтвердило сжатие кристаллической решетки в области перехода от LaH_2 к LaH_3 .

Аналогичные данные о существовании двух фаз в области $\text{La} - \text{LaH}_2$ получены в работе Дрейфуса-Аллена^{37, 38}, показавшего что в процессе последовательного гидрирования при давлении водорода до 2,9 мм рт. ст. существуют металл и гидрид. Выше 2,9 мм рт. ст. решетка резко изменяется и остается один гидрид. Аналогичное явление наблюдается и при соединении лантана с дейтерием³⁹.

За последнее время⁴⁰ диаграмма состояния $\text{La} - \text{H}$ изучена с применением высокотемпературной камеры Дебая. Замечено, что уже при самом незначительном содержании водорода и нагревании выше 240° гексагональная модификация лантана переходит в гранецентрированную высокотемпературную модификацию лантана с $a_0 = 5,29$ Å и вновь не появляется даже при охлаждении до температуры жидкого азота.

Сталинским в 1957 г. были изучены магнитные свойства гидридов лантана⁴¹. Оказалось, что магнитная восприимчивость лантана понижается при увеличении содержания водорода. При этом в области $\text{La} - \text{LaH}_2$ восприимчивость уменьшается с повышением температуры в интервале 120—290° K, в то время, как восприимчивость образцов состава $\text{LaH}_2 - \text{LaH}_3$ остается постоянной.

Измерение электропроводности гомогенной области системы $\text{La} - \text{H}(\text{LaH}_2 - \text{LaH}_3)$ показало, что по порядку величины электрического сопротивления гидрид лантана следует отнести к полупроводникам⁴².

2. ЦЕРИЙ И ВОДОРОД

Церий, практически наиболее доступный металл среди всех лантанидов, поэтому гидриды его изучены наиболее обстоятельно, и, исследуя взаимодействие церия с водородом, легче всего выявить химические и физические свойства гидридов редкоземельных металлов.

Винклер еще в 1891 г.²³ показал, что церий, получающийся восстановлением окиси церия магнием в виде самовоспламеняющегося темно-бурого порошка, содержит много водорода и даже предположил, что при этом образуется определенное соединение CeH_2 (1,41 вес. % H). Винклер полагал, что для реакции церия с водородом нужна высокая температура, достигаемая в процессе магнистермической реакции, и нахождение церия в свежевосстановленном состоянии.

Но уже Матиньон²⁴ гидрид церия получил непосредственным гидрированием компактного металлического церия.

Далее гидрирование церия изучалось в ряде работ: Мутмана и Крафта²⁷, Мутмана и Бауэра²⁵, Келленбергера и Крафта⁴³, Уайтхайза⁴⁴, Липского⁴⁵, Дафэ и Миклау⁴⁶, Жукова⁴⁷.

В 20-х годах изучением гидридов переходных металлов и, в частности, гидрированием церия занимался Сиверс с сотрудниками^{5, 28, 33, 48}. Отсутствие литературы по гидридам церия и других редкоземельных металлов в 30-х и 40-х годах свидетельствует об ослаблении интереса к этим соединениям.

Однако пятидесятые годы вновь привели к широкому развитию работ по изучению гидридов редкоземельных металлов и главным образом церия одновременно в ряде стран, в результате чего были получены новые, интересные данные.

Кинетика гидрирования церия. По данным Мутмана и Крафта²⁷, металлический церий поглощает водород при 250—270° с образованием

красно-коричневой массы с содержанием водорода 1,74—3,19 вес. % Н, в среднем 2,4 вес. % Н.

Жуков⁴⁷ установил, что церий начинает реагировать с водородом уже при 300, а при 400° скорость реакции становится весьма значительной.

В то же время Сивертс в 1923 г.⁵ на основании своих работ считал, что кратковременное нагревание, или даже расплавление церия в вакууме, ведет к его активации, вследствие чего церий начинает поглощать водород уже при комнатной температуре.

В 1948 г. Диалер⁴⁹ провел работу по изучению зависимости скорости поглощения водорода чистым церием при 20° от температуры предварительного нагревания или термической обработки металла. Было найдено, что повышение температуры предварительного нагревания увеличивает скорость поглощения водорода до оптимального значения, отвечающего термической обработке при 650°. Падение активности образцов, предварительно нагретых до 845°, автор объясняет расплавлением церия, ведущим к уменьшению количества активных центров гидрирования. В последующей работе Диалера и Розе⁷, установлено, что β - и γ -церий, существующие при комнатной температуре^{50, 51}, относятся к водороду различно: γ -Се поглощает водород без предварительной термической обработки, в то время как β -Се с водородом не реагирует. Для переведения γ -Се в β -Се достаточно нагревания до 70°.

В работах Михеевой и Кост^{20, 52} изучена скорость реакции церия с водородом при различных температурах и показано, что термическая обработка не обязательна для того, чтобы компактный церий поглощал водород уже при комнатной температуре, при условии щадительной очистки водорода.

Кривая зависимости времени гидрирования (до насыщения) от температуры (рис. 1) обнаруживает три ветви, из которых две являются нисходящими и одна восходящая.

При сравнении полученных данных с кривой состава (рис. 2 а) видно, что нисходящим ветвям кривой рис. 1 соответствует образование тригидрида и дигидрида церия, в то время как уменьшение скорости гидрирования с повышением температуры отвечает образованию гидридов переменного состава в области CeH_2 — CeH_3 .

О составе гидридов церия. Сивертс и Роэлл³³ показали, что количество поглощенного церием водорода зависит от температуры, поглощение водорода уменьшается с ее повышением и плавная кривая температура — состав гидрида имеет резкий изгиб при 1100—1200°, что указывает на активное разложение гидрида церия выше 1100° (рис. 2 б).

Так как при охлаждении ниже 0° взаимодействия церия с водородом практически не наблюдается²⁵, большинство авторов получают макси-

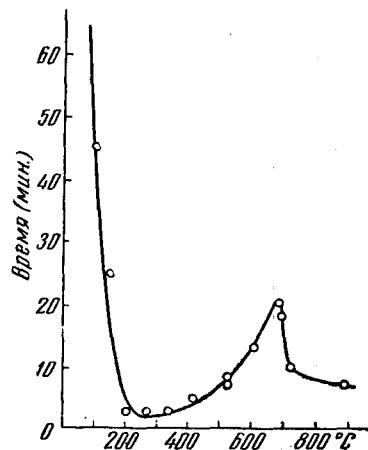


Рис. 1. Зависимость времени гидрирования церия от температуры²⁰

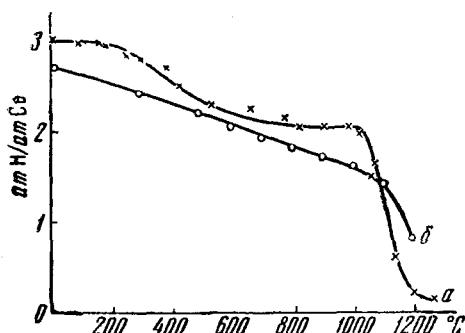


Рис. 2. Зависимость состава гидридов церия от температуры: а²⁰, б³³

рида церия, в то время как уменьшение скорости гидрирования с повышением температуры отвечает образованию гидридов переменного состава в области CeH_2 — CeH_3 .

О составе гидридов церия. Сивертс и Роэлл³³ показали, что количество поглощенного церием водорода зависит от температуры, поглощение водорода уменьшается с ее повышением и плавная кривая температура — состав гидрида имеет резкий изгиб при 1100—1200°, что указывает на активное разложение гидрида церия выше 1100° (рис. 2 б).

Так как при охлаждении ниже 0° взаимодействия церия с водородом практически не наблюдается²⁵, большинство авторов получают макси-

мально насыщенный гидрид в условиях быстрого охлаждения до комнатной температуры.

Как показывает табл. 1, Мутман²⁷ получил высокие значения насыщения водородом церия, однако воспроизводимость отдельных опытов в его работе мала. Сивертс^{5, 28}, с применением термической обработки, получил более устойчивые результаты, однако содержание водорода в полученных им препаратах значительно ниже и не доходит до состава CeH_3 .

ТАБЛИЦА 1

Состав максимально насыщенного водородом гидрида церия

Ат. Н Ат. Ce	Отклонение в отдельных опытах	Метод анализа	Ссылки из литературы
3,4	$\pm 0,9$	по привесу	27
3,03	$\pm 0,2$	"	46
2,75	$\pm 0,05$	"	5
2,60	$\pm 0,1$	"	28
3,00	$\pm 0,01$	метод сжигания и волюметрия	49
3,00	$\pm 0,1$	волюметрия	20,52

из мишметалла (с пересчетом содержания водорода на чистый церий).

В 1955 г. им же, гидрированием чистого церия при комнатной температуре, был получен тригидрид церия^{7, 8}. Это удалось сделать и в последующих работах Михеевой и Кост^{20, 52}, которыми было также показано, что кривая зависимости состава гидридов церия от температуры (рис. 2 а), в противоположность данным Сиверта³³ (рис. 2 б) имеет две площадки, соответствующие соединениям CeH_3 и CeH_2 . Это показывает, что оба гидрида имеют вполне определенные температурные области существования²⁰. Для получения дигидрида церия достаточно получасовое нагревание до 400° в вакууме тригидрида, полученного взаимодействием церия с водородом при комнатной температуре. Состав гидрида церия, образующегося при комнатной температуре, не зависит от давления водорода; предельное содержание водорода в нем отвечает формуле $\text{CeH}_{3,15}$ ²⁰.

Давление диссоциации гидрида церия. В первых опытах Мутмана и Бауера²⁵ было обнаружено, что давление диссоциации гидрида церия для каждой данной температуры не является постоянным, но изменяется при повторном нагревании. Отсюда авторы сделали вывод о необратимости процесса диссоциации гидрида церия в области температур до 740° . Причину этого явления они видели в одностороннем изменении молекулярной структуры гидрида.

Изучая изотермы диссоциации при 480 и 450° , Жуков⁴⁷ нашел, что давление остается постоянным (~ 1 мм рт. ст.) вплоть до $160 \text{ см}^3 \text{ H}_2$ на 1 г Ce , т. е. до состава, отвечающего дигидриду церия. Дальнейшее увеличение содержания водорода приводит к резкому увеличению давления. На основании этого Жуков пришел к выводу о существовании соединения CeH_2 .

Сивертс и Мюллер-Гольдегг⁵ изучили изотермы в более широком интервале температур. На примере детально изученной изотермы 800° было показано, что все они состоят из трех отчетливо выраженных ветвей. Первая, восходящая ветвь показывает очень незначительное увеличение давления от 0 до нескольких мм рт. ст. Далее идет горизонтальная ветвь, практически совпадающая с осью абсцисс, которая переходит в третью часть, резко поднимающуюся вверх.

Аналогичные кривые с хорошей воспроизводимостью были получены Диалером⁴⁹.

В одной из последних работ по гидридам редкоземельных металлов³¹ еще имеется указание на невозможность получения «тригидрида» церия без применения повышенного давления водорода.

С 1948 г. путем усовершенствования очистки исходных веществ Диалеру⁴⁹ удалось получить гидрид церия стехиометрического состава CeH_3 .

Благодаря незначительной точности измерений в области низких давлений, начало третьей ветви смещается при понижении температуры, чем отрицаются данные Жукова об образовании дигидрида церия. Однако более детальные исследования³² с точным измерением малых давлений полностью подтвердили предположение Жукова о наличии дигидрида церия, вплоть до температуры 800° (рис. 3).

Как показывает рис. 3, давление диссоциации при 500—800° приблизительно до состава CeH_2 остается постоянным. Это свидетельствует о наличии в этой области двух фаз: металла, насыщенного водородом, и образующегося дигидрида церия. При исчезновении одной фазы (в данном случае металла) уже незначительная добавка водорода приводит к резкому возрастанию давления.

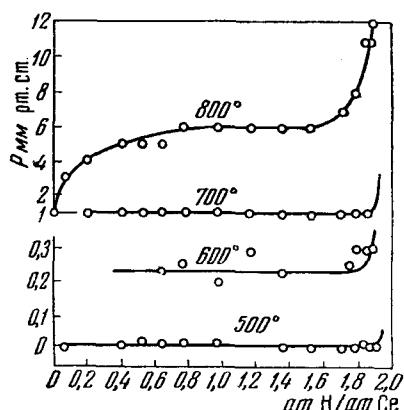


Рис. 3. Изотермы упругости диссоциации гидридов церия в области $\text{Ce} - \text{CeH}_2$ ³²

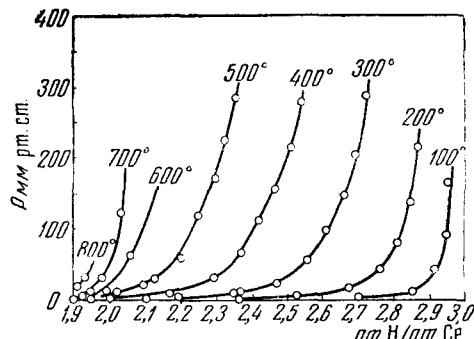


Рис. 4. Изотермы упругости диссоциации гидридов церия в области $\text{CeH}_2 - \text{CeH}_3$ ³²

Изотермы при более низких температурах (рис. 4) показывают, что область $\text{CeH}_3 - \text{CeH}_2$ скорее всего является твердым раствором в дигидриде церия³².

Структура гидридов церия. Данные по давлению диссоциации гидрида церия подтверждаются новейшими рентгеноструктурными исследованиями.

До недавнего времени была известна лишь одна работа Rossi³⁵ с кратким сообщением о кристаллической структуре гидрида церия. Согласно этой работе, гидрид церия обладает кубической гранецентрированной решеткой с параметром $a_0 = 5,61 \text{ \AA}$. Откачивание водорода при 530° приводит к появлению второй фазы с несколько меньшим периодом решетки.

В 1955 г. была опубликована работа Захариазена с сотрудниками³¹, детально изучивших кристаллическую структуру гидридов редкоземельных металлов, в том числе гидрида церия. Этими авторами были изучены гидриды церия состава $\text{CeH} - \text{CeH}_{2.7}$.

Оказалось, что образцы, содержащие менее чем два атома водорода на атом металла, состоят из смеси металла и гидрида с параметром решетки $a_0 = 5,581 \pm 0,001 \text{ \AA}$. Вблизи состава CeH_2 решетка металла исчезает, и гидриду CeH_2 отвечает только одна решетка типа CaF_2 с указанным выше параметром. С дальнейшим увеличением содержания водорода параметр решетки постепенно уменьшается, достигая для $\text{CeH}_{2.47}$ значения $a_0 = 5,540 \pm 0,003 \text{ \AA}$. Образцы с более высоким содержанием водорода авторами не были изучены.

Кост и Гольдер получили аналогичные данные⁵³ о наличии двух фаз в области $\text{CeH}_{0.2} - \text{CeH}_2$ с параметрами решетки $a_0' = 5,13 \text{ \AA}$ и $a_0'' = 5,55 \text{ \AA}$. Они, кроме того, изучили образцы с более высоким чем в предыдущей работе содержанием водорода и подтвердили уменьшение параметра ре-

шетки при поглощении водорода дигидридом церия. Образцы состава $\text{CeH}_{2,73}$ представляют собой гомогенную фазу и имеют параметр $a_0=5,53 \text{ \AA}$. При дальнейшем приближении к составу CeH_3 линии дебаеграмм расширяются, что затрудняет точный расчет параметра решетки.

Эфассоро⁵⁴⁻⁵⁶ обнаружил еще две новые фазы: при поглощении водорода дигидридом в непосредственной близости к составу CeH_2 , кроме фазы с параметром $5,581 \text{ \AA}$ (β) автор наблюдал образование новой фазы (γ) с параметром $5,645 \pm 0,003 \text{ \AA}$. При дальнейшем поглощении водорода интенсивность линий первой фазы снижается с одновременным уменьшением параметра второй фазы. После полного исчезновения линий, отвечающих первой фазе, при давлении водорода 4 mm rt. st. , остается одна решетка с параметром $5,634 \pm 0,0004 \text{ \AA}$. Увеличение давления водорода до 38 mm rt. st. приводит к уменьшению параметра до $5,612 \pm 0,003 \text{ \AA}$.

Появление этой новой фазы автор связывает с различным расположением водорода в решетке церия. В то время как в β -фазе заняты все тетраэдрические пустоты кубической гранецентрированной решетки, γ -фаза характеризуется размещением атомов водорода в октаэдрических положениях. В последней работе⁵⁶ получена еще одна фаза в системе $\text{Ce}-\text{H}$.

Образцы, содержащие эту фазу, были получены при длительном нагревании (500 часов при 300°) дигидрида церия с параметром решетки $a_0=5,590 \text{ \AA}$. В результате получен гидрид состава $\text{CeH}_{0,7 \pm 0,2}$, характеризующийся параметром решетки $a_0=5,04 \pm 0,01 \text{ \AA}$. Появление этой фазы автор объясняет перераспределением водорода в октаэдрические пустоты. Учитывая имеющую место контракцию решетки, он высказывает предположение, что полученный новый гидрид, по своей химической природе аналогичен гидридам щелочных металлов.

Физические свойства гидридов церия. По первоначальным данным пикнометрического определения, проведенного Сивертсом и Готта²⁸,

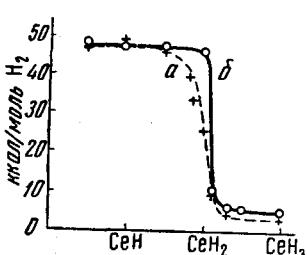
с применением в качестве среды петролейного эфира, плотность препарата состава $\text{CeH}_{2,69}$ оказалась в среднем равной $5,55 (\pm 3\%)$ при 25° , в то время как плотность исходного церия составляла 6,734. Таким образом, при поглощении водорода плотность церия уменьшается на 17,5% и соответственно удельный объем увеличивается на 21,6%.

В работе Кост и Гольдера⁵³ измерена плотность образцов гидрида в интервале концентраций $\text{CeH}_{0,2} - \text{CeH}_3$ «argonовым» методом. Кривая зависимости плотности от состава показывает уменьшение плотности с возрастанием содержания водорода, минимум около состава CeH_2 ($d_{20}=5,4 \text{ g/cm}^3$) и некоторое увеличение плотности при дальнейшем переходе к тригидриду ($d_{20}=5,5 \text{ g/cm}^3$).

Рис. 5. Термограмма образования гидридов церия в зависимости от состава⁸: а — рассчитанная, б — экспериментально найденная

Термограмма образования гидрида церия, по данным определения методом растворения в соляной кислоте²⁸, составляет $42,26 \text{ ккал на моль присоединенного водорода}$.

Более детальное изучение теплоты образования гидридов церия различного состава было проведено Диалером^{7, 49} на основании данных по давлению диссоциации гидридов и построения диаграмм $\lg p - 1/T$. Кривая теплоты образования различных гидридов (рис. 5 а) хорошо совпадает с данными непосредственного калориметрического определения методом растворения гидридов церия в кислоте (рис. 5 б). Вблизи состава CeH_2 обе кривые обнаруживают резкое падение, что свидетельствует о том, что присоединение третьего атома водорода к дигидриду



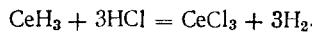
церия сопровождается значительно меньшим тепловым эффектом, чем первых двух атомов водорода.

Очень интересны данные по изменению электропроводности порошков церия в процессе его гидрирования. В первой работе Дау⁵⁷ впервые была сделана такая попытка и были разрешены некоторые методические вопросы этой трудной в экспериментальном отношении задачи. Автором было установлено увеличение сопротивления при гидрировании церия в несколько сот раз до отношения церия к водороду 1:1. Затем сопротивление начинает падать. Процесс гидрирования оказывается обратимым. В работе Дау 1958 г.⁵⁸ на основе усовершенствования методики приведены данные изучения электросопротивления церия в процессе его гидрирования до состава $\text{CeH}_{2,4}$. Сопротивление церия в этих условиях уменьшается на 30% по мере приближения к составу $\text{CeH}_2(\text{CeH}_{1,8})$, подчиняясь линейному закону и затем резко поднимается. Автор объясняет это более металлическим характером гидрида CeH_2 за счет перехода электронов 4 f-уровней на s-уровень и обратно, т. е. дают объяснение, подобное объяснению Захариазена и сотрудников при обосновании более металлического характера гидридов MnH_2 ³¹. Одновременно в этой работе автор установил при термической обработке аномальное изменение сопротивления в области составов около CeH .

Исследования магнитных свойств системы $\text{Ce} - \text{H}$ были проведены Альбани⁵⁹, обнаружившим появление аномального ферромагнетизма в области $\text{CeH}_{1,9} - \text{CeH}_2$. Однако сам автор высказал предположение, что обнаруженный им эффект обусловлен примесями железа.

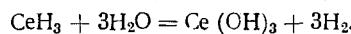
Химические свойства гидридов церия. Гидрид церия с наивысшим содержанием водорода представляет собой хрупкое серо-синее вещество слоистой структуры, весьма активное в химическом отношении. Свежеприготовленный гидрид уже при комнатной температуре реагирует с азотом⁴⁵, при нагревании же до 800—900° он полностью переходит в нитрид. При соприкосновении с воздухом он самовоспламеняется^{23, 25} и сгорает с образованием смеси окисла и нитрида, что очень затрудняет обращение с ним. Однако уже кратковременная обработка образцов гидрида осущестившим углекислым газом приводит к его поверхностной пассивации, что дает возможность проводить непродолжительные операции с гидридом церия даже на воздухе⁶⁰.

Гидрид церия легко растворяется в разбавленных кислотах с выделением водорода:



Эта реакция применяется для количественного определения водорода в подобных гидридах.

Тригидрид церия довольно энергично реагирует с водой даже при 0°⁶⁰, выделяя также водород и переходя в белую гидроокись церия:



Дигидрид церия реагирует с водою значительно медленнее чем тригидрид (рис. 6).

Из растворов солей многих тяжелых металлов гидрид церия осаждает металлы. С азотнокислыми и хлорнокислыми солями гидрид церия

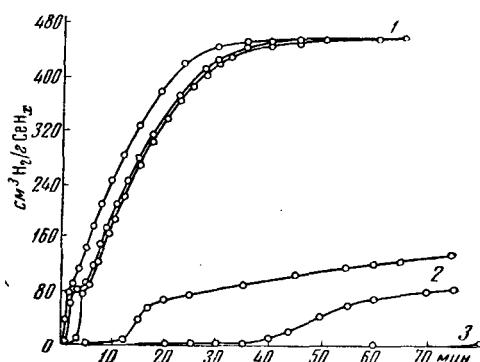


Рис. 6. Гидролиз гидридов церия⁶⁰: 1 — CeH_3 при 20°; 2 — CeH_3 при 0°; 3 — CeH_2 при 20°

дает взрывчатые смеси. С газообразным хлором при комнатной температуре бурчайшей реакции не наблюдается, но при нагревании происходит взрыв. Реакция взаимодействия с бромистым водородом при 500—600° протекает энергично и может быть предложена в качестве метода получения безводного бромида церия⁶⁰.

По своей термической устойчивости тригидрид церия резко отличается от дигидрида церия. В то время как разложение тригидрида начинается при ~200°, дигидрид практически устойчив до 800—900°²⁰ (рис. 7). Бурное его разложение наступает лишь после плавления при 1080° и даже при 1240° водород еще не удаляется полностью²⁰.

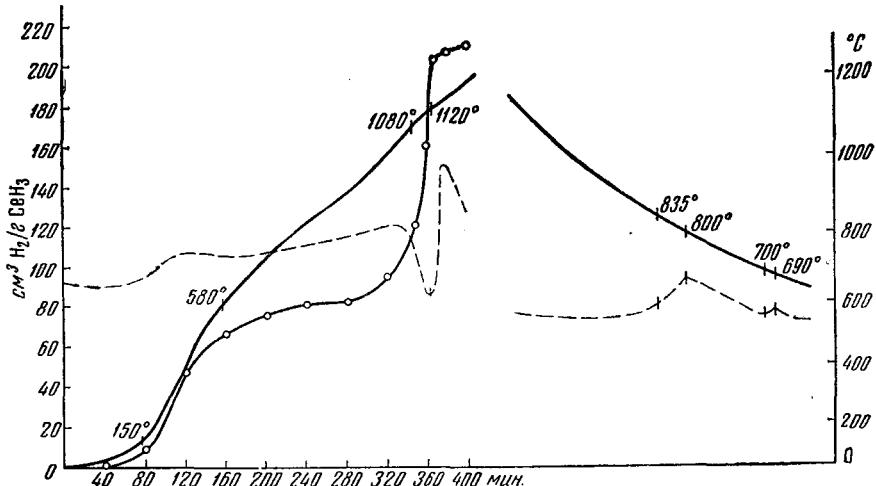


Рис. 7. Термограмма разложения CeH_3 ²⁰

Двойные гидриды церия и алюминия. До недавнего времени ничего не было известно о двойных гидридах редкоземельных металлов^{21, 22}. Однако за последнее время был синтезирован алюмогидрид трехвалентного церия¹⁸⁻²¹. Двойной гидрид церия и алюминия $\text{Ce}(\text{AlH}_4)_3$ получается при взаимодействии бромида церия с эфирным раствором алюмогидрида лития при —79°²⁰ и представляет собою порошок желтоватого цвета, очень активный в химическом отношении. Нагревание его до —40° уже приводит к постепенному разложению на составляющие элементы.

3. ПРАЗЕОДИМ И ВОДОРОД

По данным Мутмана и Бека⁶¹, празеодим при комнатной температуре инертен к водороду и только при 300—400° активно его поглощает, превращаясь при этом из блестящего металла в хрупкое вещество зеленого цвета.

По данным Сивертса и Роэлла⁶², гидрированием получается соединение, близкое к PrH_2 . Однако авторы все-таки полагают, что в данном случае получается не определенное соединение, а твердый раствор, так как в соединениях PrH_2 и PrH_3 содержится, соответственно 1,40 и 2,08% водорода, в то время как получающийся при гидрировании препарат содержит лишь 1,68% Н. Кривые давление водорода — концентрация водорода аналогичны таковым для случая церий — водород^{28, 32}.

Плотность препарата состава $\text{PrH}_{2,84}$ составляет 5,56 г/см³, т. е. на 14,6% меньше плотности компактного металла, теплота образования для тех же образцов составляет 39,52 ккал/моль H_2 ⁴¹.

В одной из последних работ³² теплота образования PrH_2 рассчитана из данных по давлению диссоциации гидрида и равна 47,8 ккал/моль.

Росси³⁵ изучил структуру гидрида празеодима и нашел для β -модификации гексагональную плотнейшую упаковку с $a=3,65 \text{ \AA}$ и $c/a=1,61$.

Мулфорд и Холли в 1955 г. на основании исследования давления диссоциации и кристаллической структуры гидридов празеодима, пришли к выводу о существовании двух фаз с кубической гранецентрированной решеткой в области $\text{Pr}-\text{PrH}_2$ с последующим образованием твердого раствора водорода в дигидриде ($a_0=5,517$). Плотность дигидрида равна $5,65 \text{ g/cm}^3$ ³¹.

4. НЕОДИМ И ВОДОРОД

Свойства гидрида неодима аналогичны свойствам гидрида празеодима^{24,31,32,61,62}. Металлический неодим при гидрировании превращается в порошок темного цвета с содержанием водорода, отвечающим приблизительно формуле NdH_2 . Характер изотерм упругости диссоциации и данные рентгенофазового анализа^{31,32} указывают на существование дигидрида неодима с параметром решетки $a_0=5,470 \text{ \AA}$ и плотностью $5,94 \text{ g/cm}^3$. Теплота образования этого соединения, рассчитанная по данным давления диссоциации, составляет $44,8 \text{ ккал}$ ³².

5. САМАРИЙ И ВОДОРОД

Металлический самарий соединяется с водородом при повышенных температурах, образуя продукт состава SmH_2 , который легко диссоциирует при дальнейшем нагревании²⁴. Гидрид самария, подобно гидридам других редкоземельных металлов, обладает гранецентрированной кубической решеткой типа CaF_2 с $a_0=5,376 \pm 3 \text{ \AA}$ и плотность его $6,52 \text{ g/cm}^3$ ²³.

По данным более поздней работы⁶³, максимальное насыщение водородом отвечает гидриду SmH_3 . Имеется также указание^(64, стр. 401), что тригидрид самария изоструктурен с тригидридом плутония PuH_3 , т. е. обладает гексагональной решеткой^{65,66}.

6. ЕВРОПИЙ И ВОДОРОД

Гидрид и дейтерид европия изучены Корстом и Варфом^{63,67}. В отличие от других редкоземельных элементов, поглощение водорода европием до состава $\text{EuH}_{1,95}$ сопровождается значительным сжатием решетки и соответственно увеличением плотности на 12,5% по сравнению с исходным металлом.

Сходство дейтерида и гидрида европия с солеобразными гидридами подтверждается их структурой. Дигидрид и дидейтерид европия изоструктурыны гидриду стронция SrH_2 . Параметры решетки дейтерида европия: $a=6,21$, $b=3,77$, $c=7,16 \text{ \AA}$ ($\pm 0,02 \text{ \AA}$)⁶⁷.

7. ГАДОЛИНИЙ И ВОДОРОД

Условия связывания водорода и дейтерия гадолинием первоначально изучены Виллардом^{68, 69}, согласно работе которого, и водород, и дейтерий реагируют с гадолинием при температуре выше 150° , образуя, соответственно, Gd_2H_3 и Gd_2D_3 . По данным Вилларда⁶⁹, гидрид Gd_2H_3 при охлаждении в токе водорода переходит в соединение GdH_2 .

Соединения GdH_2 и GdD_2 устойчивы при комнатной температуре, но диссоциируют при нагревании выше 250° , образуя исходные соединения Gd_2H_3 и Gd_2D_3 ⁶⁹. Следует, однако, отметить, что действительные составы этих соединений несколько отклоняются от этих формул.

Стурди и Мульфорд⁷⁰ построили изотермы давления диссоциации гидрида гадолиния.

В отличие от систем водорода с лантаном, церием, неодимом и празеодимом, изотермы системы гадолиний — водород имеют две горизонтальные площадки: одну в области $\text{Gd}-\text{GdH}_2$ и другую в области GdH_2-

GdH_3 . На этом основании авторы высказывают предположение о существовании двух гидридов GdH_2 и GdH_3 , что было подтверждено также методом рентгенофазового анализа³¹. Оказалось, что первая площадка соответствует существованию, как и в случае, например, системы церий — водород, металла и дигидрида с гранецентрированной кубической решеткой ($a_0=5,303\pm0,001$ Å).

Вторая горизонтальная площадка отвечает двухфазной области $\text{GdH}_2-\text{GdH}_3$. Тригидрид гадолиния изоморfen PrH_3 и обладает гексагональной решеткой^{64, 70} с параметрами $a_0=3,73\pm0,01$ Å и $c_0=6,71\pm0,02$ Å. Рассчитанная из рентгенографических данных плотность дигидрида гадолиния составляет $7,08 \text{ г}/\text{см}^3$ и тригидрида $6,57 \text{ г}/\text{см}^3$ ⁷⁰.

Авторами дана^{64, 70} также фазовая диаграмма системы $\text{Gd}-\text{H}$ и рассчитана теплота образования дигидрида гадолиния, равная 46,9 ккал/моль.

8. ИТТЕРБИЙ И ВОДОРОД

По данным Корста и Варфа^{63, 67}, насыщение иттербия водородом до состава YbH_2 приводит, как и в случае европия, к увеличению плотности на 13,5 %. Структура дейтерида иттербия также аналогична структуре SrH_2 и является ромбической с параметрами $a=5,871$ Å, $b=3,561$ Å и $c=6,763$ Å⁶⁰.

II. О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ГИДРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Если руководствоваться общепринятой классификацией неорганических гидридов⁷¹⁻⁷³ на три вида: солеобразные, ковалентные и металлоподобные, то гидриды редкоземельных элементов по свойствам своим занимают особое положение.

Солеобразные гидриды характеризуются постоянством состава, электронарвленным характером связи, высокой теплотой образования (30—40 ккал/моль H_2) и плотность их, как было показано Прокурниным и Казарновским⁷⁴ выше плотности исходных металлов.

Летучие гидриды с ковалентной связью, образуемые элементами IV—VIIA групп, также обладают постоянством состава и значительной теплотой образования⁷⁵.

Группа металлообразных гидридов охватывает водородные соединения всех металлов, у которых идет заполнение внутренних d - и f -уровней. Состав продуктов непосредственного гидрирования этих металлов в большинстве случаев не отвечает стехиометрическим отношениям и зависит от условий протекания реакции. Зависимость состава от давления водорода для большинства гидридов переходных металлов подчиняется уравнению

$$m = k \sqrt{p_{\text{H}_2}}^{76,77}$$

или более точной формуле, выведенной Фаулером и Смиттельсом⁷⁸

$$\lg m = 2,774 - 0,5 \lg p - 0,25 \lg T - \lg d - \frac{\theta}{9,148T},$$

где m — число cm^3 водорода на 100 г металла; p — давление в мм рт. ст.; T — абсолютная температура; d — плотность гидрида; θ — теплота растворения водорода в металле в ккал/моль H_2 .

Поглощение водорода переходными металлами связано с уменьшением их плотности. Однако, как показало более детальное исследование, в пределах группы переходных металлов существует значительное различие, особенно ярко выявляющееся для элементов «крайних» групп. Так, например, элементы I и II В групп — медь, цинк и золото — аналогично элементам середины малых периодов (Be, B, Al), в определенных условиях образуют легко разлагающиеся летучие гидриды^{79,80}, что дает повод

выделить их в отдельный класс так называемых полимерных гидридов⁸¹. С другой стороны, элементы III—V групп по количеству поглощающего водорода, теплоте образования (табл. 2) и форме изобар растворения

ТАБЛИЦА 2
Теплота образования некоторых гидридов*

Гидрид	Теплота образования ккал/моль H ₂	Ссылки на литературу	Гидрид	Теплота образования ккал/моль H ₂	Ссылки на литературу
LiH	42,68		PuH ₂	32,5	84
NaH	27,2	{ 82	TiH _{1,75}	36,0	85
KH	30,32		ZrH _{1,92}	40,5	86
CaH ₂	46,6		CrH _{0,26}	3,8	28
BaH ₂	40,96	{ 73	PdH _{0,59}	8,59	87
SrH ₂	42,2		Mo*	-14,0	
CeH _{2,69}	42,26	{ 28	Co	-14,55	{ 88
PrH _{2,84}	39,52		Cu	-18,3	
LaH _{2,46}	40,09		Ni	-5,9	{ 89
UH ₃	20,6	83	Fe	-5,9	

* Для молибдена и последующих элементов теплота образования гидридов, определялась по наклону изобар $\lg S - 1/T$ соответственно по уравнению $\lg S = \lg S_0 + 0,5 \lg P - \frac{\Theta_0}{9,148T}$, где S_0 и P —постоянные величины.

римости⁷⁷ существенно отличаются от типичных металлических гидридов и приближаются к солеобразным. Это дало основание Некрасову выделить их в отдельный класс так называемых «переходных» гидридов⁸¹. Гидриды редкоземельных металлов, как наиболее близко стоящие к щелочноземельным металлам, несомненно должны в наиболее выраженной форме проявлять этот «переходный» характер.

О близости к солеобразным гидридам в свете последних представлений говорит даже изменение плотности. Как уже сказано ранее, образование гидридов редкоземельных металлов, в противоположность ионным гидридам, сопровождается значительным уменьшением плотности (табл. 3). Однако работами последних лет было показано, что характер

ТАБЛИЦА 3
Изменение плотности при образовании гидридов⁹⁰

Гидрид	Плотность металла г/см ³	Плотность гидрида г/см ³	Изменение плотности, %	Изменение уд. объема, %
LiH	0,534	0,816	+52,3	-34,2
NaH	0,97	1,4	+44	-31,1
KH	0,86	1,47	+71	~-41
RbH	1,52	~2	~+33	-24
CsH	1,87	2,7	+44	-30
CaH ₂	1,55	1,7	+10	-9
BaH ₂	3,5	4,21	+20	-17
CeH _{2,69}	6,73	5,55	-17,5	+21,6
PrH _{2,84}	6,51	5,56	-14,6	+16,9
LaH _{2,76}	6,69	5,83	-12,8	+15,4
TiH _{1,62}	4,52	3,91	-13,5	+15,5
ZrH ₂	6,79	5,47	-19,4	+24,5
VH _{0,56}	5,68	5,30	-6,7	+7,2
CrH _{0,26}	~7,0	6,77	-3,7	+3,7
PdH _{0,55}	11,87	10,76	-9,4	+10,3

изменения плотности не является принципиальным признаком при классификации гидридов. Так, сопоставляя соотношение атомных и ионных радиусов, Диалер⁹⁰ показал, в частности для церия, что уменьшение его плотности при гидрировании может явиться следствием малого измене-

ния объема атома при его ионизации. Расчеты Диалера для церия, по сравнению с щелочными металлами, приведены в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

Изменение объема атомов металлов при ионизации⁹⁰

Металл	Атомный радиус, Å	Ионный радиус, Å ³	Объем атома Å ³	Объем иона Å ³	$\frac{\Delta v}{n}$
Na	1,86	0,98	26,9	3,9	23,0
Rb	2,36	1,49	55,1	13,9	41,2
Ca	2,21	1,06	45,2	5,0	20,1
Ce	1,69	1,18	20,2	6,9	4,4
H ⁻	—	1,27	—	8,58	—

Последняя графа табл. 4 показывает изменение объема на единицу валентности при переходе из атомного в ионное состояние.

Анализ табл. 4 показывает, что у гидридов щелочных и щелочноземельных металлов объем ($\Delta v/n$), приходящийся на единицу валентности, значительно больше, чем объем отрицательно заряженного иона водорода. Поэтому они и образуются с уменьшением объема, в то время как объем, освобождающийся при ионизации церия (до Ce³⁺), недостаточен для внедрения анионов водорода, и образование ионной связи у гидридов переходных металлов и в частности у лантанидов может сопровождаться уменьшением их плотности.

С другой стороны, в табл. 5, по данным Бильца⁹¹, приведен объем водорода в различных гидридах, рассчитанный исходя из экспериментально найденной плотности и ионного объема соответствующего металла (столбец 4, табл. 5) в других соединениях.

Последняя графа табл. 5 показывает, что водород в гидридах редкоземельных элементов занимает тот же объем, что и в ионных гидридах, в то время как объем водорода в металлоподобных гидридах значительно меньше.

ТАБЛИЦА 5

Атомный объем водорода в гидридах⁹¹

Гидрид	Мол. объем гидрида, экспериментально найденный	Мол. объем гидрида, пересчитанный на $T = 0$	Нулевой объем металла	Объем Н в гидриде *
LiH	9,8	9,6	12,6	(3,3)
NaN	17,4	17,1	22,8	5,7
KH	27,3	26,8	43,4	5,1
RbH	33,3	32,6	53,1	6,0
CsH	39,1	38,3	65,9	5,3
CaH ₂	24,8	24,6	25,5	5,9
BaH ₂	33,1	32,8	38	6,9
LaH _{2,76}	24,3	24,1	20,4	5,0
CeH _{2,69}	25,7	25,4	20,4	5,7
PrH _{2,84}	25,8	25,5	21,2	5,3
VH _{0,56}	9,73		9,9	1,3
CrH _{0,26}	7,72		7,4	1,2
PbH _{0,55}	9,97		9,0	1,8

* Значения получены автором путем вычитания из нулевого молярного объема гидрида полезны нулевого объема металла, что вытекает из предыдущих расчетов данной работы.

К аналогичным результатам пришли Либовиц и Джибб⁹² при расчете ионного радиуса водорода в различных гидридах (табл. 6). При этом они исходили из обычных степеней окисления металлов (табл. 6, столбец 4),

полагая, что часть электронов, не связанных с водородом, принимает участие в остаточной металлической связи, обуславливающей электро проводность этих соединений. Радиус электроотрицательного водорода (табл. 7) непрерывно уменьшается с увеличением электроотрицательности катиона и, следовательно, можно предположить, что для водородного аниона в переходных гидридах радиус будет меньше 1,37 Å.

ТАБЛИЦА 6

Радиус гидридного аниона в переходных гидридах³²

Гидрид	Ме—Н расстояние, Å	Радиус катиона, Å	Степень окисления катиона	Поправка на координационное число	Н радиус, Å
TiH ₂	1,93	0,60	4+	0,08	1,25
ZrH ₂	2,09	0,77	4+	0,08	1,24
LaH ₂	2,45	1,04	3+	0,08	1,33
CeH ₂	2,42	1,02	3+	0,08	1,32
PrH ₂	2,39	1,00	3+	0,08	1,31
NdH ₂	2,37	0,99	3+	0,08	1,30
SmH ₂	2,33	0,97	3+	0,08	1,28
GdH ₂	2,30	0,95	3+	0,08	1,27
AcH ₂	2,46	1,11	3+	0,08	1,27
TbH ₂	2,41	0,99	4+	0,08	1,34
PaH ₂	2,32	0,90	5+	0,19	1,23
UH ₂	2,32	0,86	6+	0,19	1,27
PuH ₂	2,32	0,90	4+	0,08	1,34

Как показывает табл. 6, он действительно оказывается в среднем $1,29 \pm 0,05$ Å. Так как в случае ковалентной или металлической связи атом водорода имеет радиус 0,27—0,80 Å, то авторы делают вывод об ионном характере связи водорода в переходных гидридах.

С другой стороны, основным признаком отличия гидридов редкоземельных металлов от солеобразных гидридов до последнего времени считалось отсутствие стехиометрических отношений в них. Однако за последние годы был получен ряд новых данных, говорящих о наличии таких соединений в системах металлов — водород.

Точными измерениями давления диссоциации гидридов лантана, церия, празеодима, неодима и гадолиния³² было подтверждено и распространено на другие элементы высказанные еще в 1912 г. Жуковым предположение об образовании дигидрида церия⁴⁷. Рентгенофазовый анализ также подтвердил наличие этих соединений и их существование с металлом в области $\text{Me} - \text{MeH}_2$ ³¹. Некоторые свойства этих гидридов приведены в табл. 8.

Изучение термического разложения дигидрида церия показало, что он устойчив до температуры 900—1000° и начинает бурно разлагаться лишь после плавления при 1060—1080°²⁰.

С точки зрения взаимосвязи соединение — твердый раствор особый интерес представляют фазы переменного состава в области $\text{MeH}_2 - \text{MeH}_3$. В случае церия, лантана, неодима и празеодима методом измерения давления диссоциации и рентгенофазовым анализом показано наличие в этой области непрерывного ряда твердых растворов с постепенным повышением плотности при увеличении содержания водорода.

ТАБЛИЦА 7

Радиус гидридного аниона в гидридах щелочных металлов³²

Гидрид	Расстояние Me—Н Å	Радиус катиона, Å	Радиус иона H ⁻ , Å
CsH	3,19	1,67	1,52
RbH	3,02	1,48	1,54
KH	2,85	1,33	1,52
NaH	2,44	0,98	1,46
LiH	2,05	0,68	1,37

ТАБЛИЦА 8

Таблица свойств дигидридов некоторых редкоземельных элементов

Элемент	Теплота образования дигидрида, ккал/моль	Параметр решетки, Å	Плотность, г/см ³	Зависимость давления диссоциации от температуры
La	49,7	5,667	5,14	$\lg p = 10,758 - 10858/T$
Ce	33,9	5,581	5,43	$\lg p = 7,708 - 7417/T$
Pr	47,8	5,517	5,65	$\lg p = 10,229 - 10446/T$
Nd	44,8	5,470	5,94	$\lg p = 9,370 - 9796/T$
Sm	—	5,376	6,52	—
Gd	46,9	5,303	7,08	—

Сопоставляя это с данными определения химической активности гидридов церия составов CeH_2 и CeH_3 , из которых первый проявляет более металлические свойства, второй же более активен по отношению к воде, невольно возникает мысль о постепенном изменении природы химической связи в пределах твердой фазы CeH_2 — CeH_3 , т. е. можно предполагать равновесное сосуществование двух форм валентности церия. В связи с этим представляют интерес точка зрения Дау и Эфассоро, высказанная в самое последнее время^{56, 58}.

Авторы считают, что перераспределение водорода в октаэдрические пустоты, которое имеет место в этой области, ведет к усилению ионного характера связи аналогично солеобразным гидридам. Подтверждением этого факта Эфассоро считает образование фазы δ в системе церий—водород, в которой водород расположен только в октаэдрических пустотах, что приводит к сильной контракции решетки металла, т. е. к явлению, характерному для образования ионной связи $\text{Me}-\text{H}$.

Таким образом, твердая фаза CeH_2 — CeH_3 системы Ce—H представляет весьма интересный пример бертоллида^{2, 3}. В пределах области однородности этой фазы осуществляется непрерывный переход от соединению CeH_2 с более металлическим характером связи (расположение в тетраэдрических пустотах гранецентрированной решетки церия) к соединению CeH_3 с более солеобразным характером связи (водород размещен и в тетраэдрических и в октаэдрических пустотах решетки).

Очень интересны также данные, полученные в системе гадолиний—водород⁷⁰. В отличие от систем, приведенных выше, здесь в области GdH_2 — GdH_3 наблюдается образование новой фазы GdH_3 с гексагональной решеткой. Такое отличие этой системы можно, очевидно, объяснить тем, что тригидрид гадолиния, в отличие от других редкоземельных элементов, не образует твердых растворов с дигидридом.

Однако, несмотря на то, что изучение упругости диссоциации и рентгенофазовый анализ в случае церия, лантана, неодима и празеодима не дает прямого указания на существование тригидридов этих элементов, имеются другие, косвенные доказательства этого факта. Так, в пользу существования соединения CeH_3 говорит, в первую очередь, синтез двойного гидрида $\text{Ce}(\text{AlH}_4)_3$.

Кроме того, о принципиальном отличии тригидрида CeH_3 от гидридов промежуточного между CeH_2 и CeH_3 состава говорит вполне определенная и довольно широкая область температуры и давления, в которой образуется гидрид строгого стехиометрического состава^{8, 20}.

Таким образом, по совокупности данных исследования взаимоотношения редкоземельных элементов таких, как церий, лантан, неодим, празеодим, самарий, гадолиний и т. д., в настоящее время можно считать доказанным существование гидридов составов MeH_2 и MeH_3 .

Однако здесь необходимо отметить, что наряду с довольно широкой общностью свойств редкоземельных металлов: способность непосредствен-

но и экзотермически присоединять водород, образовывать фазы переменного состава и др., при рассмотрении свойств можно выявить и некоторые черты индивидуальности. Это проявляется, как уже указано выше, например, в появлении гексагональной структуры тригидрида в случаях самария и гадолиния. Кроме того, для гадолиния имеется ряд указаний о существовании соединения Gd_2H_3 . Наиболее ярким примером различия в свойствах гидридов редкоземельных элементов являются гидриды европия и иттербия, по всем своим свойствам близкие к гидридам щелочноzemельных элементов.

Здесь еще раз следует отметить малую изученность этого класса соединений. Как показали последние работы Эффассоро⁵⁶, даже для церия, которому было уделено относительно большее внимание, в последнее время получены новые данные о существовании нового гидрида приблизительного состава CeH , близкого по свойствам к солеобразным гидридам.

Так как для большинства редкоземельных элементов взаимодействие с водородом изучено еще менее подробно, чем для церия, то можно ожидать еще много новых, интересных данных, при дальнейшем изучении, особенно методами физико-химического анализа. В равной мере очень малоисследованной пока еще является способность этих элементов давать двойные боро- и алюмогидриды.

Дальнейшее изучение индивидуальных свойств редкоземельных гидридов, их двойных гидридов и их производных несомненно является многообещающим как в отношении выявления индивидуальной характеристики отдельных членов семейства редкоземельных элементов, так и их практического использования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальный материал показывает, что в системах редкоземельный металл — водород в равновесии участвуют как соединения постоянного состава, так и фазы переменного состава, среди которых особенно интересными объектами для установления закономерностей переходов химическое соединение — раствор являются твердые фазы MeH_2 — MeH_3 , изученные для церия и лантана. В этих фазах, в соответствии с учением Н. С. Курнакова о бертоллидах, имеется подвижное равновесие между несколькими формами валентности редкоземельного металла.

Анализ приведенного материала также показывает, что при изучении состава и свойств гидридов вскрываются индивидуальные особенности отдельных редкоземельных металлов, в остальном очень похожих друг на друга.

Некоторые свойства гидридов редкоземельных металлов, например термическая прочность дигидридов и изменение природы химической связи в области MeH_2 — MeH_3 обещают возможность успешного применения их в специальных областях metallurgии, некоторых разделах гетерогенно-катализитического синтеза и технологии полупроводниковых материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Курнаков, Введение в физико-химический анализ, Москва, Изд. АН СССР, 1940.
2. Н. С. Курнаков, Усп. химии, 5, 968 (1936).
3. Н. С. Курнаков, В. И. Михеева, Изв. АН СССР, ОХН, 2, 259 (1937).
4. В. И. Михеева, Изв. АН СССР, ОХН, 1944, 396.
5. A. Sieverts, G. Müller-Goldberg, Ztschr. anorg. Chem., 131, 65 (1923).
6. D. P. Smith, Hydrogen in metals, Univ. Chicago press, Chicago, 1948.
7. K. Dialer, W. Rothe, Ztschr. Elektrochem., 59, 970 (1955).
8. K. Dialer, W. Rothe, Naturwiss., 42, 44 (1955).
9. A. Würtz, C. r., 18, 702 (1844).
10. J. Warf, W. Knecht, Helv. chim. acta, 33, 613 (1950).
11. J. Job, R. Reich, C. r., 177, 1439 (1923).
12. Th. Weichselfelder, E. Thiede, Ann., 447, 64 (1926).
13. R. C. Ray, R. B. N. Sahai, J. Ind. Chem. Soc., 23, 61 (1946).

14. Ю.И. Алексеев, Е.И. Крылов, Укр. хим. журн., **22**, 143 (1956).
15. Е.И. Крылов, А.М. Ананьина, Ж. неорг. хим., **3**, 1727 (1958).
16. B. Sarry, Ztschr. anorg. Chem., **288**, 41 (1956).
17. G. Barbaras, C. Dillard, A. E. Fincholt, T. Wartik, K. E. Wilzbach, A. I. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4583 (1951).
18. J. Aubry, J. Monnier, Bull. Soc. Chim. France, **9**, 1037 (1954).
19. J. Aubry, J. Monnier, C. r., **238**, 2537 (1954).
20. В.И. Михеева, М.Е. Кост, Ж. неорг. хим., **3**, 260 (1958).
21. E. Wiberg, Angew. Chem., **65**, 16 (1953).
22. В.И. Михеева, Усп. химии, **23**, 831 (1954).
23. G. Winkler, Ber., **24**, 873 (1891).
24. М.С. Матигоп, С. г., **131**, 891 (1900).
25. W. Muthmann, E. Bauer, Ann., **331**, 261 (1904).
26. W. Muthmann, W. Weiss, Ann., **331**, 1 (1904).
27. W. Muthmann, K. Kraft, Ann., **325**, 263 (1902).
28. A. Sieverts, A. Gotta, Ztschr. anorg. Chem., **172**, 1 (1928).
29. R. Villard, P. Jaszczyk, C. r., **228**, 485 (1948).
30. A. Sieverts, E. Bergner, Ber., **44**, 2394 (1911).
31. C. E. Holley, R. N. Mulford, E. H. Ellinger, W. C. Kochler, W. H. Zachariasen, J. Phys. Chem., **59**, 1126 (1955).
32. R. N. R. Mulford, C. E. Holley, J. Phys. Chem., **59**, 1222 (1955).
33. A. Sieverts, E. Roell, Ztschr. anorg. Chem., **146**, 149 (1925).
34. A. Rossi, C. A., **29**, 2873 (1935).
35. A. Rossi, Nature, **133**, 174 (1934).
36. B. Stalinsky, Bull. acad. polon. Sci., Cl. III, **3**, 613 (1955).
37. B. Dreifus-Allain, C. r., **235**, 540, 1295 (1952).
38. B. Dreifus-Allain, R. Villard, там же, **237**, 806 (1953).
39. B. Dreifus-Allain, там же, **236**, 1265 (1953).
40. B. Dreifus-Allain, Ann. Phys., **10**, 305 (1955).
41. B. Stalinsky, Bull. acad. polon. Sci., Cl. III, **5**, 1001 (1957).
42. B. Stalinsky, там же, Cl. III, **5**, 1001 (1957).
43. F. Kellenberger, K. Kraft, Ann., **325**, 279 (1902).
44. N. Whitehouse, J. Soc. Chem. Ind., **26**, 738 (1907).
45. J. Lipsky, Ztschr. Elektrochem., **15**, 196 (1909).
46. F. W. Dafert, R. Miklauz, Monatsh., **33**, 911 (1912).
47. И.И. Жуков, ЖРФХО, **45**, 2064 (1913); Изв. С. Ф. Х. А., **3**, 600 (1926).
48. A. Sieverts, A. Gotta, Ztschr. Elektrochem., **32**, 105 (1926).
49. K. Dialer, Monatsch., **79**, 296 (1948).
50. F. Trombe, M. Foex, Ann. Chim., **19**, 417 (1944).
51. F. Trombe, M. Foex, Rev. Metall., **44**, 349 (1947).
52. В.И. Михеева, М.Е. Кост, ДАН, **115**, 100 (1957).
53. М.Е. Кост, Г.А. Гольдер, Ж. неорг. хим., **4**, 1488 (1959).
54. C. Auphassorho, R. Viallard, C. r., **242**, 630 (1956).
55. C. Auphassorho, там же, **244**, 1766 (1957).
56. C. Auphassorho, там же, **247**, 1597 (1958).
57. J. Daou, R. Viallard, там же, **243**, 2050 (1956).
58. J. Daou, R. Viallard, там же, **247**, 1595 (1958).
59. M. Halim, H. I. Albahey, там же, **247**, 2343 (1958).
60. М.Е. Кост, Ж. неорг. хим., **2**, 2689 (1957).
61. W. Muthmann, H. Beck, Ann., **331**, 58 (1904).
62. A. Sieverts, E. Roell, Ztschr. anorg. Chem., **150**, 261 (1926).
63. W. L. Korst, J. C. Warf, Acta Cryst., **9**, 452 (1956).
64. A. S. Coffinberry, M. B. Waldron, Metallurgy and Fuels, Progress in Nuclear Energy, ser. V, 1, London (1956).
65. R. N. R. Mulford, J. E. Sturdy, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3449 (1955).
66. R. N. R. Mulford, J. E. Sturdy, там же, **78**, 3897 (1956).
67. L. Korst, J. C. Warf, Chem. & Eng. News, **1956**, 3446.
68. R. Viallard, C. r., **219**, 417 (1944).
69. R. Viallard, Ann. Chim., **20**, 1 (1945).
70. G. E. Sturdy, R. N. R. Mulford, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1083 (1956).
71. G. F. Huttig, Ztschr. angew. Chem., **39**, 67 (1926).
72. T. R. P. Gibb, Trans. Elektrochem. Soc., **29**, 577 (1933).
73. Д. Херд, Введение в химию гидридов, Москва, И. Л., 1955.
74. М.П. Проскуринин, И.А. Казарновский, Ztschr. anorg. Chem., **170**, 301 (1928).
75. F. Paneth, Ber., **53**, 1710 (1920); **58**, 1138 (1925).
76. А.Дьяконов, А.Самарин, Изв. АН СССР, ОТН, **1945**, 813.
77. К. Смиттельс, Газы и металлы, Москва, 1940, стр. 135.
78. R. H. Fowler, J. C. Smithells, Proc. Roy. Soc., **A166**, 37 (1937).
79. E. Pietsch, E. Josephy, Naturwiss., **19**, 737 (1931).
80. В.Мостович, В.Плетнев, Met. Chem. Eng., **16**, 153 (1915).
81. Б.В. Некрасов, Курс общей химии, Москва, 1955, Госхимиздат.

82. C. E. Messer, L. G. Fasolino, C. E. Tahlmayer, J. Am. Chem. Soc., **77**, 4524 (1955).
83. F. Spedding, J. C. Warf, O. Johnson, Nucleonics, **4**, 4 (1949).
84. Г. Сиборг, Д. Кац, Актииды, Москва, И. Л., 1955, стр. 310.
85. A. Sieverts, A. Gotta, Ztschr. anorg. Chem. **199**, 384 (1931).
86. A. Sieverts, A. Gotta, там же, **187**, 155 (1930).
87. L. J. Gillespie, L. S. Galstaip, J. Am. Chem. Soc., **58**, 2565 (1936).
88. С. Дешман, Научные основы вакуумной техники, Москва, И. Л., 1950.
89. M. H. Argemruster, J. Am. Chem. Soc., **65**, 1043 (1943).
90. K. Dialer, Monatsh., **79**, 311 (1948).
91. W. Biltz, Ztschr. anorg. Chem., **174**, 42 (1928).
92. G. G. Libowitz, T. R. P. Gibb, J. Phys. Chem., **60**, 510 (1956).

Ин-т общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР