

УДК 546.66

## ГАЛОГЕНИДЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НИЗШЕЙ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ

*Г. И. Новиков и О. Г. Поляченок*

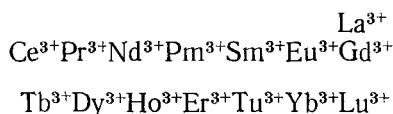
### ОГЛАВЛЕНИЕ

|   |     |
|---|-----|
| I. Введение   | 732 |
| II. Краткий очерк по химии соединений редкоземельных элементов низшей степени окисления | 733 |
| III. Хлориды редкоземельных элементов низшей степени окисления                          | 737 |
| IV. О возможности существования дигалогенидов редкоземельных элементов                  | 743 |

### I. ВВЕДЕНИЕ

До недавнего времени в литературе было распространено мнение, что большинство редкоземельных элементов (РЗЭ) в своих соединениях исключительно трехвалентно и лишь у некоторых из них наблюдаются так называемые «аномальные» валентности 2 и 4. Такое представление основывалось главным образом на результатах исследований, проведенных в 30-х годах, когда чистые РЗЭ были весьма трудно доступны, а уровень техники эксперимента недостаточно высок. Однако свойства РЗЭ во всех других отношениях были настолько близкими, что «аномальность» отдельных свойств у некоторых элементов вызывала серьезные сомнения, и исследователи не прекращали поисков «аномальных» степеней окисления и у остальных элементов.

С этой точки зрения интересна известная система трехзарядных ионов РЗЭ, предложенная Клеммом<sup>1-3</sup> на основании сопоставления некоторых периодических свойств РЗЭ (валентность, цвет соединений, магнитная восприимчивость) и построенная по аналогии с Периодической системой элементов:



Здесь ионы  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$  как бы играют роль атомов инертных газов в Периодической системе Менделеева, их электронные конфигурации являются наиболее устойчивыми (незаполненная, полностью или наполовину заполненная  $f$ -оболочка). Все остальные трехзарядные ионы РЗЭ стремятся приобрести или отдать дополнительные электроны, чтобы приблизиться к самой устойчивой конфигурации. Эта система РЗЭ наглядно и в общем правильно передает тенденцию к проявлению низших и высших степеней окисления РЗЭ и, что самое главное, здесь оставлено представление об исключительности некоторых элементов и «аномальности» двух- и четырехвалентного состояния РЗЭ, их валентность представлена как периодическая функция порядкового номера.

Соединения РЗЭ низшей степени окисления были впервые получены еще в начале 900-х годов, однако их систематическое изучение было начато лишь с середины 20-х годов, когда появились серии работ Клемма, Янча и ряда других авторов. В этих работах подробно исследовались способы получения, химические и физические свойства дигалогенидов самария, европия и иттербия, возможности существования таких форм у других РЗЭ, разрабатывались методы выделения и очистки Sm, Eu и Yb с использованием соединений этих элементов в двухвалентном состоянии. Хотя эти работы почти не дают количественной характеристики изучаемых процессов и соединений, они содержат интересный и значительный фактический материал по химии дигалогенидов РЗЭ.

Интерес к этой области химии РЗЭ значительно возрос в самые последние годы в связи с расширением производства редкоземельных металлов, которые обычно получают электролизом расплавленных хлоридов или металлотермическим восстановлением безводных фторидов либо хлоридов. Процесс восстановления трехзарядных ионов в расплаве неизбежно проходит через промежуточные стадии, т. е. через ионы низшей степени окисления. Знание свойств образующихся низших галогенидов необходимо для выбора оптимального режима процесса и для уменьшения потерь при электролизе.

Перспективно также использование различий в устойчивости соединений низшей степени окисления для разделения РЗЭ.

В настоящее время опубликован ряд работ, которые свидетельствуют о значительной распространенности двухвалентного состояния среди РЗЭ.

## II. КРАТКИЙ ОЧЕРК ПО ХИМИИ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НИЗШЕЙ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ

### 1. Синтез и некоторые свойства дигалогенидов РЗЭ

Среди дигалогенидов РЗЭ наибольшей устойчивостью обладают дигалогениды Sm, Eu и Yb. До сих пор основным способом их получения было восстановление при высокой температуре безводных тригалогенидов водородом<sup>4</sup>. Этот метод весьма длителен и требует соблюдения ряда предосторожностей для предотвращения значительного загрязнения продукта оксигалогенидами и для обеспечения полного превращения тригалогенидов в дигалогениды. При таком способе получения диодидов водород играет роль не восстановителя (температура образования HI близка к нулю), а скорее роль газа-носителя, способствующего более быстрому протеканию реакции диссоциации триодида.

Во многих случаях более удобным, чем восстановление водородом, оказывается метод восстановления тригалогенидов некоторыми металлами.

Другой способ получения дигалогенидов состоит в диссоциации соответствующих тригалогенидов в вакууме. Этот способ (в тех случаях, когда он применим) удобнее, так как он не связан с необходимостью получения очень чистого водорода.

Наиболее универсальным методом синтеза дигалогенидов РЗЭ служит взаимодействие тригалогенидов с соответствующими редкоземельными металлами<sup>5-12</sup>. Этот метод обеспечивает получение всех известных дигалогенидов РЗЭ в наиболее чистом виде.

При синтезе дигалогенидов особое внимание, помимо чистоты исходных продуктов, следует уделять правильному выбору материала для реакционного сосуда. При работе с хлоридами хорошие результа-

ты получаются при использовании металлического молибдена и тантала, которые достаточно инертны по отношению к расплавленным редкоземельным металлам и их хлоридам даже при весьма высоких температурах<sup>13</sup>; в работе с иодидами лучшие результаты получены при использовании металлического вольфрама<sup>11</sup>.

Брюэр<sup>14</sup> справедливо указал, что в некоторых работах не учитывалось взаимодействие редкоземельных металлов и дигалогенидов с материалом сосуда (золото, платина, кварц). Известно, что редкоземельные металлы образуют очень прочные интерметаллические соединения с золотом и платиной; кроме того, при растворении в металле лодочки активность редкоземельного металла сильно понижается. Все это смещает равновесие в сторону диспропорционирования дигалогенида, тем более, что образовавшийся сравнительно легколетучий тригалогенид улетает из зоны реакции.

Сведения о низших фторидах и бромидах РЗЭ весьма скучны. Описаны лишь синтез и некоторые свойства дифторидов и дигалогенидов Sm, Eu и Yb<sup>4</sup>. Киршенбаум и Кэхилл<sup>15</sup> исследовали восстановление трифторидов иттрия, лантана, церия, празеодима, неодима и самария графитом при 1300—2200°. Было выяснено, что восстановление происходит только в случае SmF<sub>3</sub>, образуется красно-коричневый SmF<sub>2</sub> с т. пл. ~1400°. Было также установлено, что металлические вольфрам и молибден не восстанавливают SmF<sub>3</sub> до SmF<sub>2</sub>. Никаких экспериментальных термодинамических данных по дифторидам и дигалогенидам РЗЭ не имеется (так же, как и по трифторидам и трибромидам). Можно лишь сказать, что, в соответствии с известными закономерностями в относительной устойчивости низших и высших галогенидов, дифториды должны быть относительно менее устойчивы, чем дихлориды, а дигалогиды должны по устойчивости занимать промежуточное положение между дихлоридами и дииодидами.

Что касается последних, то известны работы по синтезу и изучению некоторых свойств дииодидов РЗЭ, в основном Sm, Eu и Yb<sup>4</sup>. Дииодид Ti был получен только недавно восстановлением TlI<sub>3</sub> металлическим тулием<sup>10</sup>. Таким же путем был получен YbI<sub>2</sub><sup>10</sup>, и рентгенографически было установлено, что TlI<sub>2</sub> имеет структуру YbI<sub>2</sub>.

Друдинг, Корбетт и другие<sup>9, 11, 12</sup> исследовали диаграммы плавкости систем LaI<sub>3</sub>—La, CeI<sub>3</sub>—Ce, PrI<sub>3</sub>—Pr, NdI<sub>3</sub>—Nd и SmI<sub>3</sub>—Sm. При этом особое внимание было обращено на чистоту исходных продуктов и отсутствие реакции с материалом сосудов. Триiodиды получали из металлов и элементарного иода в эвакуированном и запаянном кварцевом приборе. Металл, находившийся в вольфрамовом тигле, нагревали до 800°, трубку с иодом — до 185°. После окончания реакции избыток иода удаляли вымораживанием. Все операции с иодидами и металлами производили в сухом ящике, в атмосфере аргона. Друдинг и Корбетт<sup>11</sup> подчеркивают, что иодиды РЗЭ весьма чувствительны к кислороду и влаге воздуха. В случае LaI<sub>3</sub> оказалось необходимо дополнительное перегонять продукт в вакууме в танталовом приборе, чтобы получить удовлетворительные результаты.

Во всех системах были получены устойчивые дииодиды. В системах NdI<sub>3</sub>—Nd и SmI<sub>3</sub>—Sm восстановление идет дальше состава, отвечающего дииодиду, и были получены NdI<sub>1,95</sub> и SmI<sub>1,91</sub>. Никаких указаний на существование иодидов одновалентных неодима и самария получено не было. В системах LaI<sub>3</sub>—La и CeI<sub>3</sub>—Ce, кроме дииодидов, обнаружены также плавящиеся с разложением промежуточные соединения, которым приписывают нестехиометрический состав LnI<sub>2,42</sub>. Эти соединения изоморфны с обнаруженным в системе PrI<sub>3</sub>—Pr соединением PrI<sub>3</sub>—PrI<sub>2</sub>, плавящимся без разложения.

Дииодиды LaI<sub>2</sub>, CeI<sub>2</sub>, PrI<sub>2</sub> изоморфны и отличаются по своей структуре, температурам плавления, цвету и другим свойствам от «нормаль-

ных» диодидов  $\text{NdI}_2$ ,  $\text{SmI}_2$ ,  $\text{YbI}_2$ . В то время, как  $\text{NdI}_2$  не проводит электрического тока,  $\text{LaI}_2$ ,  $\text{CeI}_2$  и  $\text{PrI}_2$  являются хорошими проводниками, их удельная электропроводность составляет  $\sim 10\%$  от электропроводности чистых металлов. Магнитный момент неодима в  $\text{NdI}_2$  соответствует двухзарядному иону  $\text{Nd}^{2+}$  ( $\text{Pr}^{3+}$ ), тогда как  $\text{LaI}_2$  лишь слабо парамагнетен.

Все эти необычные свойства позволили Друдингу и Корбетту<sup>11</sup> сделать вывод, что в диодидах  $\text{LaI}_2$ ,  $\text{CeI}_2$  и  $\text{PrI}_2$  имеются обычные трехзарядные ионы РЗЭ и свободные электроны, образующие металлическую связь, то есть что они построены по типу  $\text{Ln}^{3+}\text{e}^-\text{I}_2^{2-}$ , как и обнаруженные ранее сульфиды и карбиды РЗЭ. Дополнительная энергия металлической связи стабилизирует эти диодиды по отношению к диспропорционированию на металл и триодид.

Очень интересно, что устойчивость диодидов в ряду  $\text{LaI}_2 - \text{PrI}_2$ , судя по составу расплава при температуре плавления диодида, увеличивается от  $\text{PrI}_2$  к  $\text{LaI}_2$ . Таким образом, в цериевой группе РЗЭ наблюдаются две тенденции в ходе устойчивости диодидов: устойчивость «нормальных», солеобразных диодидов увеличивается в ряду  $\text{La} - \text{Eu}$  в соответствии с быстрым увеличением в том же направлении третьего ионизационного потенциала ( $I_3$ ) РЗЭ и уменьшением энергии сублимации металла (см. табл. 2); устойчивость обнаруженных теперь металлообразных соединений увеличивается в обратном направлении, так как уменьшение  $I_3$  в том же направлении благоприятствует появлению электронов проводимости в решетке соли. Уменьшение  $I_3$  от европия к лантану собственно и объясняет увеличение концентрации электронного газа в металлическом лантане по сравнению с европием, то есть увеличение энергии сублимации от европия к лантану. Таким образом, теплоты образования таких необычных металлообразных соединений изменяются по группе РЗЭ симбатно теплотам сублимации металлов, что и понятно, так как тип химической связи и в этих соединениях, и в металлах существенно одинаковый (металлический).

Некоторые вопросы химии дихлоридов РЗЭ будут подробно рассмотрены в главе III.

## 2. Оксихлориды, окислы, халькогениды РЗЭ низшей степени окисления

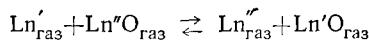
Ивановский с сотрудниками<sup>16</sup> исследовали взаимодействие кислорода и редкоземельных металлов с расплавленными хлоридами  $\text{La}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Pr}$  и  $\text{Nd}$  и во всех случаях обнаружили образование красных кристаллов оксихлоридов РЗЭ низшей степени окисления, нерастворимых в воде. Химический анализ показал, что полученные ими продукты близки по составу к  $\text{Ln}_2\text{OCl}_2$ .

Существование газообразных моноокисей  $\text{LnO}$  было первоначально установлено из спектров, а затем газообразную  $\text{LaO}$  наблюдали при масс-спектрометрических исследованиях<sup>17</sup>.

Ашар<sup>18-20</sup> исследовал действие графита на окислы РЗЭ. При температуре  $1600^\circ$  и давлении ниже  $10^{-3}$  мм рт. ст.  $\text{Sm}$ ,  $\text{Eu}$  и  $\text{Yb}$  испаряются из смеси окислов РЗЭ в виде моноокисей  $\text{LnO}$ , что позволяет использовать процесс для выделения и разделения этих элементов. Ашар<sup>21, 22</sup> установил также, что в смеси  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  с графитом образование  $\text{EuO}$  происходит при температуре выше  $1300^\circ$ . При избытке графита образуется темно-красная  $\text{EuO}$  с кубической гранецентрированной решеткой. Моноокись  $\text{EuO}$  плавится выше  $1700^\circ$  и перегоняется в вакууме без разложения. На воздухе  $\text{EuO}$  относительно устойчива и лишь медленно разлагается водой. Оксид  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  быстро испаряется при  $2500^\circ$  и давлении  $10^{-4}$  мм рт. ст., при этом наблюдается красно-коричневая окраска конденсата из-за присутствия  $\text{EuO}$ .

Сведения о моноокисях других РЗЭ получены лишь в специфических условиях высокого вакуума и высоких температур. Гольдштейн, Уайт и другие<sup>23-25</sup> исследовали масс-спектрометрически испарение  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , а также реакции обмена кислородом между La, Ce, Pr, Nd и их моноокисями. Они установили, что окислы  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  испаряются стехиометрически при составе  $\text{Ln}_2\text{O}_{2,96}$ . В парах были обнаружены ионы  $\text{LnO}^+$ ,  $\text{Ln}^+$ ,  $\text{O}^+$ , причем ионы  $\text{Ln}^+$  появлялись только при энергии ионизирующих электронов, больше некоторой определенной величины, то есть их появление было связано с разрушением молекул  $\text{LnO}$  при электронной бомбардировке. При испарении  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  и  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  состав пара был другим, в случае  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  в паре были  $\text{LuO}$  и  $\text{Lu}$ , в случае  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  — почти исключительно Dy, что объясняется уменьшением устойчивости молекул  $\text{LnO}$ .

Для реакций типа



были определены  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  при температурах  $\sim 2000^\circ\text{K}$ . Расчет по этим данным стандартных теплот образования связан с большими погрешностями из-за отсутствия данных по темплоемкостям. Для газообразных моноокисей La, Ce, Pr, Nd получены значения  $\Delta H_0^\circ$  образования, одинаковые в пределах экспериментальной ошибки и равные от  $-27$  до  $-38$  ккал. Интересно, что энергии диссоциации газообразных моноокисей  $\text{LaO}$ ,  $\text{CeO}$ ,  $\text{PrO}$ ,  $\text{NdO}$ ,  $\text{SmO}$ ,  $\text{EuO}$ ,  $\text{GdO}$ ,  $\text{TbO}$ ,  $\text{LuO}$ ,  $\text{YO}$ <sup>25</sup> различаются как раз на величину разности в теплотах сублимации соответствующих металлов.

Шукарев и Семенов<sup>26</sup> исследовали также масс-спектрометрически состав пара над окислами всех РЗЭ, кроме Ti, и установили, что летучесть окислов РЗЭ в высоком вакууме, а также состав их паров, значительно различаются для окислов различных элементов. Наблюдается общая тенденция понижения прочности газообразных молекул  $\text{LnO}$  от La к Lu. Ни в одном случае в парах не были обнаружены ионы  $\text{Ln}_2\text{O}_3^+$  или  $(\text{LnO})_n^+$ , а над окислами Ce, Pr и Tb были обнаружены ионы  $\text{CeO}_2^+$ ,  $\text{PrO}_2^+$ ,  $\text{TbO}_2^+$ .

Сведений об устойчивости моноокисей РЗЭ (кроме европия) в твердом состоянии при комнатной температуре не имеется. Используя среднее значение стандартной теплоты образования газообразной моноокиси  $\text{LnO}$  ( $-30$  ккал/моль<sup>23, 24</sup>) и полагая, что ее теплота сублимации близка к теплоте сублимации  $\text{BaO}$  и  $\text{SrO}$  ( $\sim 120$  ккал/моль<sup>27</sup>), получаем для стандартной теплоты образования твердых моноокисей La, Ce, Pr и Nd величину  $\sim 150$  ккал/моль. В первом приближении можно считать, что моноокись в твердом состоянии будет устойчивой, если  $\Delta H^\circ$  реакции диспропорционирования на полуторный окисел и металл будет положительной. Если принять для теплоты образования  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  величину 430 ккал/моль<sup>4</sup>, то  $\Delta H_{298}^\circ$  реакции



получается равной 20 ккал/моль. Таким образом, вполне может оказаться, что моноокиси некоторых РЗЭ устойчивы и в твердом состоянии при комнатной температуре.

Клемм и Сенф<sup>28</sup> получили  $\text{EuS}$ ,  $\text{EuSe}$ ,  $\text{EuTe}$  нагреванием  $\text{EuCl}_2$  в токе водорода с избытком S, Se или Te, который затем удалялся пропреванием в токе водорода при более высокой температуре. Измерения магнитной восприимчивости показали, что  $\text{EuS}$ ,  $\text{EuSe}$  и  $\text{EuTe}$  — соединения с ионной связью, в которых содержатся ионы  $\text{Eu}^{2+}$ . Двухвалентные Sm и Yb также образуют моносульфиды, а в сульфидах

$\text{Ln}_3\text{S}_4$  показано содержание ионов  $\text{Ln}^{2+}$  и  $\text{Ln}^{3+}$ <sup>29-31</sup>. Описаны свойства и структуры некоторых других соединений РЗЭ с металлоидами V и VI групп<sup>32-34</sup>.

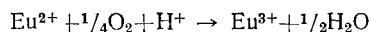
Моносульфиды РЗЭ, для которых двухвалентное состояние менее характерно, обладают интересными электрическими свойствами<sup>35-40</sup>. В частности, они в твердом состоянии обладают значительной электропроводностью, близкой к электропроводности соответствующих металлов. Данные по электропроводности и магнитной восприимчивости твердых моносульфидов свидетельствуют о наличии в решетке этих соединений обычных трехзарядных ионов РЗЭ, а также электронов, дающих металлическую связь. Таким образом, указанные сульфиды занимают промежуточное положение между соединениями с ионной и металлической связью. Их общую формулу можно записать в виде  $\text{Ln}^{3+}\text{e}^-\text{S}^{2-}$ . Аналогичными свойствами обладают и некоторые ацетилиды РЗЭ,  $\text{Ln}^{3+}\text{e}^-\text{C}_2^{2-}$ <sup>41-44</sup>. Как уже отмечалось выше, такое же явление было обнаружено и у диодидов лантана, церия и празеодима.

### III. ХЛОРИДЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НИЗШЕЙ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ

Химия хлоридов РЗЭ низшей степени окисления изучена в настоящее время относительно наиболее полно, однако имеющиеся количественные данные очень часто являются приближенными или носят ориентировочный характер.

#### 1. Калориметрия дихлоридов РЗЭ

Хотя дихлориды Sm, Eu и Yb известны сравнительно давно, была сделана лишь одна попытка<sup>45-47</sup> калориметрически определить их теплоты образования. Теплоты растворения указанных дихлоридов в 6 M HCl определяли в микрокалориметре. При этом выяснилось, что  $\text{EuCl}_2$  реагирует с раствором HCl в отсутствие воздуха очень медленно, а в присутствии воздуха идет побочная реакция



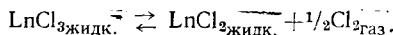
в которую вступают различные количества  $\text{Eu}^{2+}$ ; в силу этого теплоту образования  $\text{EuCl}_2$  определить не удалось. Окисление  $\text{Sm}^{2+}$  до  $\text{Sm}^{3+}$  кислородом воздуха не происходило, так как были получены одинаковые результаты при насыщении кислоты водородом и воздухом. В случае  $\text{YbCl}_2$  окисление происходило лишь в незначительной степени.

Дихлориды получали восстановлением безводных трихлоридов водородом при 650° в течение 6 часов. В случае самария продукт восстановления содержал лишь 69,4%  $\text{SmCl}_2$ . Поскольку теплоты растворения металлических Sm и Yb неизвестны, при расчете теплот образования дихлоридов были использованы потенциалы восстановления  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  на ртутном катоде<sup>48, 49</sup>. В итоге были получены значения стандартных энталпий образования — 195,6 ккал/моль для  $\text{SmCl}_2$  и — 184,5 ккал/моль для  $\text{YbCl}_2$ .

Была определена также энталпия образования дихлорида неодима<sup>5, 50</sup> по растворению металла и дихлорида в 0,2 N растворе HCl. Дихлорид Nd синтезировали сплавлением трихлорида и металла, взятых в стехиометрических количествах, в молибденовых тиглях в атмосфере аргона. Полученное значение энталпии образования  $\text{NdCl}_2$ , равное — 163,2 ккал/моль, хорошо совпадает с рассчитанным по данным диаграмм плавкости и давления в системе  $\text{NdCl}_3$  — Nd<sup>5, 7</sup>.

## 2. Диссоциация трихлоридов самария, европия и иттербия

Авторы<sup>50, 51</sup> использовали для определения термодинамических характеристик ди- и трихлоридов Sm, Eu и Yb реакцию диссоциации расплавленных трихлоридов с отщеплением хлора:



Равновесное давление хлора определяли при помощи кварцевого мембранныго нуль-манометра<sup>52</sup> в температурном интервале 600—960°. По величине равновесного давления хлора с учетом навески хлорида и объема мембранной камеры были определены концентрации ди- и трихлоридов в расплаве и вычислены соответствующие константы равновесия, которые позволили получить значения  $\Delta F^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  процесса диссоциации.

Оказалось, что при средней температуре ~800° величина  $\Delta H^\circ$  диссоциации составляет 28,8 ккал для  $\text{SmCl}_3$ ; 11,6 ккал для  $\text{EuCl}_3$  и 24,0 ккал для  $\text{YbCl}_3$ , а  $\Delta S^\circ$  для всех трех хлоридов близко к 9 э. е. При расчете стандартных теплот образования дихлоридов Sm, Eu и Yb были использованы стандартные энталпии образования  $\text{SmCl}_3$  (~243 ккал/моль),  $\text{EuCl}_3$  (~241 ккал/моль) и  $\text{YbCl}_3$  (~223 ккал/моль), полученные интерполяцией данных для трихлоридов других РЗЭ<sup>53, 54</sup>, а также приближенное значение  $\Delta C_p$  реакции диссоциации, равное —12 ккал моль · град в температурном интервале 25—900°.

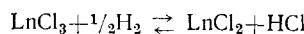
Были найдены<sup>50, 51</sup> стандартные энталпии образования  $\text{SmCl}_2$  (~203 ккал/моль),  $\text{EuCl}_2$  (~217 ккал/моль) и  $\text{YbCl}_2$  (~186 ккал/моль). Полученное значение для  $\text{SmCl}_2$  ближе к оценке Брюэра<sup>14</sup> (~203 ± 7 ккал/моль), чем к определенной калориметрически величине ~195,6 ккал/моль. Для  $\text{EuCl}_2$  полученное значение также близко к оценке Брюэра<sup>14</sup> (~210 ± 7 ккал/моль), а для  $\text{YbCl}_2$  наблюдается хорошее совпадение с калориметрически определенной величиной ~184,5 ккал/моль. Изученная реакция диссоциации трихлоридов позволила также определить абсолютную энтропию  $S^\circ_{298}$  трихлоридов (34 э. е.), если для дихлоридов принять значение  $S^\circ_{298}$ , равное 32 э. е.

Полученные термодинамические данные позволяют рассмотреть некоторые равновесия с участием ди- и трихлоридов Sm, Eu и Yb.

Безводные трихлориды РЗЭ обычно получают хлорирующим обжигом соответствующих окислов<sup>7, 55</sup>. При этом в случае  $\text{SmCl}_3$ ,  $\text{EuCl}_3$  и  $\text{YbCl}_3$  возникает опасность их частичной диссоциации и образования дихлоридов в качестве примеси. Расчет показывает, что в случае хлорирования в токе хлора ( $P_{\text{Cl}_2} \approx 1$  атм) расплавленные трихлориды вблизи их температур плавления будут содержать следующие количества дихлоридов (в мол. %):  $\text{SmCl}_3$  0,005;  $\text{EuCl}_3$  8;  $\text{YbCl}_3$  0,1. В указанных условиях  $\text{SmCl}_3$  и  $\text{YbCl}_3$  получаются достаточно чистыми, даже если хлорирование велось в расплаве, а  $\text{EuCl}_3$ , который, ввиду его низкой температуры плавления обычно получают в сплавленном состоянии, необходимо измельчать и прогревать в токе хлора, не доводя, однако, до плавления. Твердый  $\text{EuCl}_2$  должен при этом полностью превратиться в  $\text{EuCl}_3$ , так как давление хлора над твердыми трихлоридами этих элементов гораздо меньше (в случае отсутствия твердых растворов), чем над расплавленными, и составляет при 620° для  $\text{SmCl}_3$   $5 \cdot 10^{-7}$ ,  $\text{EuCl}_3$  5,  $\text{YbCl}_3$   $2 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. Твердый  $\text{EuCl}_3$  должен полностью разлагаться в вакууме до  $\text{EuCl}_2$ . В расплавленном состоянии  $\text{SmCl}_3$  и  $\text{YbCl}_3$  также в значительной степени разлагаются в вакууме до дихлоридов.

Восстановление трихлоридов водородом является обычным способом получения  $\text{SmCl}_2$ ,  $\text{EuCl}_2$  и  $\text{YbCl}_2$ . Изменение свободной энергии

$\Delta F^\circ$  реакции восстановления твердых  $\text{SmCl}_3$ ,  $\text{EuCl}_3$  и  $\text{YbCl}_3$  водородом:



составляет при  $620^\circ$  соответственно  $-5$ ,  $-20$  и  $-9$  ккал. Если учесть образование в системах  $\text{LnCl}_3-\text{LnCl}_2$  промежуточного соединения  $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{LnCl}_2$ <sup>7, 50</sup>, то возможность полного восстановления твердого  $\text{SmCl}_3$  делается сомнительной. Восстановление в расплаве теоретически должно итии до конца, однако скорость этой реакции в случае  $\text{SmCl}_3$ , по-видимому, слишком мала. Восстановлением трихлоридов остальных РЗЭ в большинстве случаев можно пренебречь. Расчет с использованием приближенных значений теплот образования дихлоридов показывает<sup>5</sup>, что заметное восстановление можно ожидать в случае хлоридов  $\text{Nd}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Er}$ ,  $\text{Tb}$  и  $\text{Sc}$ .

### 3. Диаграммы плавкости систем трихлорид — редкоземельный металл

Дихлориды других РЗЭ менее устойчивы, чем дихлориды  $\text{Sm}$ ,  $\text{Eu}$  и  $\text{Yb}$ , и могут быть получены восстановлением трихлоридов соответствующими редкоземельными металлами. Изучение диаграмм плавкости систем  $\text{LnCl}_3-\text{Ln}$  позволяет не только выявить существование дихлоридов, но дает также некоторые сведения о взаимодействии между три- и дихлоридами как в твердом состоянии, так и в расплаве, а в случае инконгруэнтного плавления дихлорида позволяет приблизенно рассчитать его теплоту образования. Изучение этих систем осложняется высокой реакционной способностью дихлоридов и редкоземельных металлов. Расплав обычно помещают в молибденовые или tantalевые сосуды, в которых создается атмосфера из тщательно очищенного аргона или гелия. Другие металлы или керамические материалы для этих исследований непригодны. О том, какое внимание должно быть уделено технике эксперимента, можно судить по истории измерения электропроводности в системе  $\text{CeCl}_3-\text{Ce}$ <sup>56-58</sup>, когда реакция расплава с материалом сосуда совершенно исказила полученные результаты.

В настоящее время получены диаграммы плавкости систем  $\text{LaCl}_3-\text{La}$ <sup>59</sup>,  $\text{CeCl}_3-\text{Ce}$ <sup>60</sup>,  $\text{PrCl}_3-\text{Pr}$ <sup>7, 50, 61, 86</sup>,  $\text{NdCl}_3-\text{Nd}$ <sup>7-9, 50</sup>,  $\text{SmCl}_3-\text{Sm}$ ,  $\text{YCl}_3-\text{Y}$ ,  $\text{ScCl}_3-\text{Sc}$ <sup>6, 50</sup>.

В системах  $\text{LaCl}_3-\text{La}$ ,  $\text{CeCl}_3-\text{Ce}$  и  $\text{YCl}_3-\text{Y}$  не обнаружено образования какого-либо химического соединения низшей степени окисления. Растворимость металла при температуре эвтектики составляет, соответственно, 9 ( $826^\circ$ ), 9,3 ( $777^\circ$ ) и 2 мол. % ( $716^\circ$ ).

В системе  $\text{PrCl}_3-\text{Pr}$  образуется малоустойчивое промежуточное соединение, которое, по-видимому, имеет состав  $\text{PrCl}_3 \cdot \text{PrCl}_2$  и существует в твердом состоянии в узком температурном интервале  $665-640^\circ$ . Ниже  $640^\circ$  оно разлагается на твердый  $\text{PrCl}_3$  и металл. При комнатной температуре в этой системе рентгенографически не было найдено каких-либо соединений низшей степени окисления<sup>8</sup>. Имеются сведения<sup>62</sup>, что в этой системе также было обнаружено малоустойчивое промежуточное соединение.

В системе  $\text{NdCl}_3-\text{Nd}$ <sup>8, 9</sup> обнаружен плавящийся с разложением  $\text{NdCl}_2$ , а также два промежуточных соединения состава  $\text{NdCl}_2$ <sup>27</sup> и  $\text{NdCl}_2$ <sup>37</sup>. Рентгенографически было показано, что  $\text{NdCl}_2$  изоморfen с  $\text{SmCl}_2$  и  $\text{EuCl}_2$ . Авторы<sup>7, 50</sup> также исследовали систему  $\text{NdCl}_3-\text{Nd}$  и подтвердили образование устойчивого дихлорида  $\text{NdCl}_2$ . Для промежуточных соединений были найдены стехиометрические составы  $\text{NdCl}_3 \cdot 2\text{NdCl}_2$  и  $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{NdCl}_2$ .

В системе  $\text{SmCl}_3-\text{Sm}$ <sup>6, 50</sup> образуется плавящийся при  $859^\circ$  дихлорид  $\text{SmCl}_2$ , а также промежуточное соединение  $\text{SmCl}_3 \cdot 4\text{SmCl}_2$ . По внешнему виду и по температуре плавления  $\text{SmCl}_2$ , полученный

сплавлением  $\text{SmCl}_3$  и металлического самария, отличается от  $\text{NdCl}_2$ , получаемого восстановлением  $\text{SmCl}_3$  водородом, и очень похож на  $\text{NdCl}_2$ .

Так же, как и в системе  $\text{NdCl}_3\text{—Nd}$ , в системе  $\text{SmCl}_3\text{—Sm}$  обнаружен фазовый переход в области составов  $\text{SmCl}_2\text{—Sm}$ , лежащий ниже температуры плавления дихлорида. Никакого удовлетворительного объяснения этому явлению пока не дано, во всяком случае оно может свидетельствовать о сложной природе  $\text{NdCl}_2$  и  $\text{SmCl}_2$ . По-видимому, они являются переходными между нормальными дихлоридами  $\text{EuCl}_2$  и  $\text{YbCl}_2$  и металлообразными соединениями, обнаруженными у иодидов<sup>11</sup>. Не исключено также, что эти переходы связаны с дальнейшим взаимодействием дихлоридов с металлами. С этой точки зрения представляет интерес исследование систем  $\text{EuCl}_2\text{—Eu}$  и  $\text{YbCl}_2\text{—Yb}$ , образованных солеобразными дихлоридами европия и иттербия.

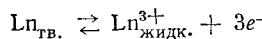
В системе  $\text{ScCl}_3\text{—Sc}$ <sup>6, 50</sup> обнаружен дихлорид  $\text{ScCl}_2$ , плавящийся с разложением, а также промежуточное соединение состава  $2\text{ScCl}_3\cdot\text{ScCl}_2$ . Ранее Барбер и другие<sup>63</sup> рассчитали теплоту образования  $\text{ScCl}_2$  по циклу Борна — Габера и пришли к выводу, что  $\text{ScCl}_2$  должен быть мало устойчив. Теплота образования  $\text{ScCl}_2$ , рассчитанная по данным диаграммы плавкости, составляет 145 ккал/моль<sup>6, 50, 51</sup>.

#### 4. Давление насыщенного пара в системах трихлорид — редкоземельный металл

Другим методом исследования низших хлоридов РЗЭ служит измерение давления насыщенного пара над расплавленными трихлоридами, содержащими растворенные металлы. Одновременно можно получить сведения о растворимости редкоземельных металлов в расплаве при высокой температуре. Авторы<sup>64, 65</sup> разработали удобный для этой цели вариант метода «точки кипения» и произвели измерения давления насыщенного пара в системах  $\text{ScCl}_3\text{—Sc}$ ,  $\text{YCl}_3\text{—Y}$ ,  $\text{LaCl}_3\text{—La}$ ,  $\text{PrCl}_3\text{—Pr}$ ,  $\text{NdCl}_3\text{—Nd}$  и  $\text{ErCl}_3\text{—Er}$  в интервале температур 1000—1400°<sup>6, 7, 50, 51, 66</sup>. Использованные в работе кварцевые ампулы покрывались внутри плотным слоем металлического молибдена путем восстановления паров  $\text{MoCl}_5$  водородом<sup>67</sup>. Такие ампулы позволяют при навеске вещества всего 0,2—0,5 г получить точку на диаграмме плавкости, а затем измерить для этого состава давление насыщенного пара при любой желаемой температуре вплоть до 1400°.

Полученные для указанных систем изотермы «давление насыщенного пара — состав» можно разбить на три типа.

В системах  $\text{LaCl}_3\text{—La}$  и  $\text{YCl}_3\text{—Y}$  экспериментальные точки вплоть до области расслаивания ложатся на прямую, пересекающую ось составов в точке, соответствующей металлу. Это соответствует атомарному растворению металла или растворению по механизму Бредига<sup>62</sup>:



В системах  $\text{NdCl}_3\text{—Nd}$  и  $\text{ErCl}_3\text{—Er}$  имеются лишь незначительные положительные или отрицательные отклонения от линии, пересекающей ось абсцисс на составе, соответствующем дихлориду, то есть в расплаве образуются двухзарядные ионы  $\text{Nd}^{2+}$  и  $\text{Er}^{2+}$ .

Системы  $\text{PrCl}_3\text{—Pr}$  и  $\text{ScCl}_3\text{—Sc}$  относятся к промежуточному типу. На основании имеющихся пока сведений трудно сказать, вызывается ли это одновременным присутствием в расплаве двухзарядных ионов и свободных электронов (механизм Бредига) или это связано с димеризацией двухзарядных ионов. Данные Бредига<sup>62</sup> по электропроводности расплавов в системах  $\text{LaCl}_3\text{—La}$ ,  $\text{PrCl}_3\text{—Pr}$  и  $\text{NdCl}_3\text{—Nd}$  тоже, по-видимому, не дают возможности различить эти два механизма.

Во всех случаях в возгоне были визуально обнаружены лишь соответствующие трихлориды, дихлориды  $\text{PrCl}_2$ ,  $\text{NdCl}_2$ ,  $\text{ErCl}_2$ ,  $\text{ScCl}_2$  при указанных температурах в парах неустойчивы и экзотермически диспропорционируют на соответствующий газообразный трихлорид и расплавленный металл. Теплоты испарения трихлоридов из расплавов, ненасыщенных по отношению к металлу, близки к теплотам испарения чистых трихлоридов<sup>50, 68</sup>. В предположении, что весь металл в случаях  $\text{Sc}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$  и  $\text{Er}$  находится в расплаве в виде дихлорида, можно вычислить константу равновесия реакции диспропорционирования дихлорида:



а оценив  $\Delta S^\circ$  этой реакции, можно определить теплоту образования дихлорида. Расчеты с учетом средних теплоемкостей компонентов дали величины, близкие к полученным из диаграмм плавкости.

В системах  $\text{PrCl}_3$ — $\text{Pr}$  и  $\text{NdCl}_3$ — $\text{Nd}$  оказалось возможным построить изотермы «давление насыщенного пара — состав расплава» для нескольких температур, что позволило определить  $\Delta F^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  реакции диспропорционирования при средней температуре опыта  $1250^\circ$ . В частности, для приведенной выше реакции диспропорционирования дихлорида  $\Delta H^\circ$  равно в случае  $\text{PrCl}_2$   $24 \pm 10$  ккал, в случае  $\text{NdCl}_2$   $38 \pm 10$  ккал, а  $\Delta S^\circ = 15$  э. е. для обоих дихлоридов.

Приведение термодинамических данных, полученных при высоких температурах, к стандартным условиям сопряжено со значительными ошибками из-за почти полного отсутствия экспериментальных данных по теплоемкостям компонентов реакций; однако теплота образования  $\text{NdCl}_2$ , определенная калориметрически, находится в хорошем согласии с рассчитанной указанным выше способом по данным диаграмм плавкости и давления пара<sup>5, 50</sup>.

## 5. Давление насыщенного пара дихлоридов самария, европия и иттербия

Авторы<sup>50, 51</sup> измерили давление насыщенного пара чистых дихлоридов  $\text{SmCl}_2$ ,  $\text{EuCl}_2$  и  $\text{YbCl}_2$  в температурном интервале  $1200$ — $1400^\circ$ . Дихлорид  $\text{Sm}$  был получен сплавлением стехиометрических количеств  $\text{SmCl}_3$  и металлического  $\text{Sm}$ , а дихлориды  $\text{Eu}$  и  $\text{Yb}$  получали восстановлением трихлоридов металлическим цинком.

Дихлориды РЗЭ оказались очень малолетучими веществами, давление насыщенного пара при максимальной температуре опыта  $1400^\circ$  составляет в случае  $\text{SmCl}_2 \sim 10$ ,  $\text{EuCl}_2 \sim 3$  и  $\text{YbCl}_2 \sim 5$  мм рт. ст. Поэтому значение теплоты испарения было найдено с достаточной точностью лишь в случае  $\text{SmCl}_2$  ( $60$  ккал/моль при средней температуре  $1300^\circ$ ), а для  $\text{EuCl}_2$  и  $\text{YbCl}_2$  теплоты испарения были рассчитаны на основании экспериментальных данных по давлению насыщенного пара в предположении, что  $\Delta S$  испарения этих дихлоридов (при соответствующем давлении пара) равно  $\Delta S$  испарения  $\text{SmCl}_2$ .

Температуры кипения  $\text{SmCl}_2$ ,  $\text{EuCl}_2$  и  $\text{YbCl}_2$  равны  $1950$ ,  $2100$  и  $2050^\circ$ . Ход летучести дихлоридов в ряду  $\text{SmCl}_2$ — $\text{EuCl}_2$ — $\text{YbCl}_2$  не обнаруживает монотонной зависимости от порядкового номера металла, как это наблюдается в ряду трихлоридов РЗЭ. Наблюдается скорее другая закономерность, а именно: чем менее устойчив дихлорид, тем он более летуч. Это наводит на мысль о том, что могут испаряться не сами дихлориды, а продукты их диспропорционирования — металлы и трихлориды, которые в более холодных частях прибора снова дают дихлориды (в возгоне визуально были обнаружены лишь соответствующие дихло-

риды). Однако приближенный термодинамический расчет не подтверждает этого предположения, особенно в случае дихлоридов европия и иттербия.

Можно также думать, что такой ход летучести связан с самой природой дихлоридов. Действительно, если сопоставить температуры кипения фторидов элементов II группы Периодической системы<sup>69</sup> с ионными радиусами соответствующих двухзарядных катионов, то можно обнаружить, что точки для температур кипения дифторидов щелочноземельных элементов ложатся на плавную линию с максимумом в области радиусов ионов 1,1—1,2 Å. Для дихлоридов щелочноземельных элементов<sup>69</sup> также имеется максимум температур кипения в той же области ионных радиусов. Появление максимума температур кипения дихлоридов РЗЭ вблизи EuCl<sub>2</sub> (радиус иона Eu<sup>2+</sup> равен 1,24 Å) с этой точки зрения укладывается в общие закономерности, свойственные дигалогенидам.

## 6. Электропроводность и плотность в системах трихлорид — редкоземельный металл

Изучение электрических свойств расплавов, содержащих растворенные металлы, служит удобным и распространенным способом изучения природы этих расплавов и термодинамических характеристик галогенидов низшей степени окисления, если они образуются при растворении металлов<sup>70, 71</sup>.

Меллорс и Сендерофф<sup>56, 72</sup> изучили э. д. с., плотность и электропроводность в системе CeCl<sub>3</sub>—Ce и пришли к выводу, что при растворении металла в CeCl<sub>3</sub> образуются ионы Ce<sup>+</sup>, однако в дальнейшем было показано<sup>57</sup>, что эти данные ошибочны, так как расплав находился в контакте с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Бредиг с сотрудниками<sup>58, 62</sup> произвели повторные измерения электропроводности в этой системе, а также в системах LaCl<sub>3</sub>—La, PrCl<sub>3</sub>—Pr и NdCl<sub>3</sub>—Nd. Электропроводность расплава в случаях лан-

ТАБЛИЦА 1  
Некоторые характеристики ди- и трихлоридов РЗЭ

| Элемент | —ΔH <sub>298</sub> <sup>o</sup> образования ккал/моль |             | Температура плавления дихлоридов, °C |
|---------|---|-------------|--------------------------------------|
|         | дихлоридов  | трихлоридов |                                      |
| Sc      | 145 50,51   | 221 76      | 805 (разл) <sup>6,50</sup>           |
| Pr      | 163 50,51   | 252 54      | —                                    |
| Nd      | 163,2 5,50  | 246,5 5,50  | 835 (разл) <sup>7,10</sup>           |
| Sm      | { 203 50,51<br>195,6 45                               | 243 *       | 859                                  |
| Eu      | 217 50,51   | 241 *       | 738 <sup>50</sup>                    |
| Er      | 150 50  | 229 54      | —                                    |
| Yb      | { 186 50,51<br>184,5 45                               | 223 *       | 723 <sup>4</sup>                     |

\* Экстраполяция данных Спединга<sup>64</sup>.

тана и церия резко возрастает при добавлении металла, что может быть объяснено только образованием в расплаве свободных электронов. Механизм образования этих электронов — ионизация атомов растворенного металла:



В системе  $\text{NdCl}_3$ — $\text{Nd}$  при увеличении концентрации металла наблюдается лишь незначительный рост электропроводности, то есть ионы  $\text{Nd}^{2+}$  почти не диссоциируют на  $\text{Nd}^{3+}$  и  $e^-$ . Система  $\text{PrCl}_3$ — $\text{Pr}$  занимает промежуточное положение, но гораздо ближе к системе  $\text{NdCl}_3$ — $\text{Nd}$ . Бредиг и другие полагают<sup>62</sup>, что это свидетельствует о существовании в расплаве ионов  $\text{Pr}^{2+}$ , близких по устойчивости к ионам  $\text{Nd}^{2+}$ .

Известны также попытки теоретически обосновать явления, наблюдающиеся при растворении металлов в расплавленных галогенидах<sup>73—75</sup>.

В заключение этой главы в табл. 1 приводим сводку имеющихся в литературе стандартных энталпий образования твердых дихлоридов РЗЭ и соответствующих им трихлоридов, поскольку в большинстве случаев величины для дихлоридов рассчитаны на основе энталпий образования трихлоридов.

Приведенные в табл. 1 температуры плавления дихлоридов свидетельствуют о том, что, как и в случае дииодидов<sup>11</sup>, имеются две группы дихлоридов, различающиеся по физическим и химическим свойствам: сравнительно мало устойчивые дихлориды  $\text{ScCl}_2$ ,  $\text{NdCl}_2$  и  $\text{SmCl}_2$ , имеющие относительно высокие температуры плавления и представляющие собой черные, блестящие кристаллические вещества, и более устойчивые дихлориды  $\text{EuCl}_2$  и  $\text{YbCl}_2$ , плавящиеся при сравнительно низкой температуре.

#### IV. О ВОЗМОЖНОСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ ДИГАЛОГЕНИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Рассмотренный экспериментальный материал по химии галогенидов РЗЭ низшей степени окисления показывает, что работа в этой области еще только начинается и экспериментальные данные для галогенидов многих РЗЭ отсутствуют. Особенно это относится к фторидам и бромидам. Что касается иодидов, то дииодиды обнаружены у всех элементов цериевой группы. Закономерности, обнаруженные в цериевой группе, по-видимому, если судить по ионизационным потенциалам и энергиям сублимации металлов, будут действительны и для элементов иттриевой группы, так что можно ожидать получения дииодидов всех элементов иттриевой группы, а также иттрия и скандия. Из этих дииодидов  $\text{ScI}_2$  и  $\text{ErI}_2$ , наряду с известными  $\text{TlI}_2$  и  $\text{YbI}_2$ , по-видимому, будут представлять собой «нормальные» дииодиды, другие, возможно, окажутся металлообразными соединениями. Правда, устойчивость металлообразных соединений в иттриевой группе должна быть ниже, чем в цериевой группе, так как  $I_3$  для элементов иттриевой группы несколько больше.

Среди дигалогенидов РЗЭ тоже, по-видимому, будут найдены и типичные солеобразные, и металлообразные соединения.

Среди дихлоридов РЗЭ металлообразные соединения в той отчетливо выраженной форме, как у дииодидов, не были и вряд ли будут найдены (у дихлоридов  $\text{NdCl}_2$ ,  $\text{SmCl}_2$  и  $\text{ScCl}_2$  остаются лишь некоторые признаки таких соединений, например, цвет). Это, вероятно, связано с большим сродством к электрону у атома хлора, чем у атома иода. Правда, в расплавленном состоянии грани в значительной степени стираются<sup>11</sup>, растворы  $\text{La}$  и  $\text{Ce}$  в расплавленных трихлоридах представляют собой настоящие ионно-электронные жидкости<sup>77</sup>.

Обнаружение металлообразных соединений у фторидов РЗЭ можно считать маловероятным.

Поскольку для дихлоридов и дифторидов РЗЭ, по-видимому, допустимо пренебречь составляющей энергии образования, связанной с наличием дополнительной металлической связи в кристалле, можно рас也算ить<sup>5</sup> теплоты образования солеобразных (ионных) дигалогенидов

по циклу Борна — Габера с использованием для расчета энергии кристаллической решетки уравнения Капустинского \*.

$$Q = U + 2E - \sigma - D - \Sigma I_1 + I_2$$

где:  $U$  — энергия кристаллической решетки;  $E$  — сродство атома галогена к электрону;  $\sigma$  — теплота сублимации металла;  $D$  — энергия диссоциации молекул галогенов;  $\Sigma I_1 + I_2$  — сумма первого и второго ионизационных потенциалов атомов РЗЭ.

Еще в 1950 г. Брюэр<sup>14</sup> попытался оценить возможности получения некоторых дихлоридов РЗЭ и предположил, что, кроме  $\text{SmCl}_2$ ,  $\text{EuCl}_2$  и  $\text{YbCl}_2$ , будут получены устойчивые  $\text{NdCl}_2$ ,  $\text{TbCl}_2$  и малоустойчивые  $\text{PrCl}_2$ ,  $\text{HoCl}_2$  и  $\text{ErCl}_2$ . Он же высказал предположение, что моногалогениды РЗЭ неустойчивы. Наши расчеты подтвердили, что моногалогениды всех РЗЭ должны экзотермически, с большим тепловым эффектом, диспропорционировать на металл и тригалогенид<sup>5</sup>.

При расчете энергий кристаллических решеток лучшее совпадение с имеющимися экспериментальными данными было получено в случае трихлоридов с обычным, а в случае дихлоридов — с уточненным уравнением Капустинского<sup>78</sup>. При расчетах со фторидами уточненное уравнение Капустинского также было использовано только для дифторидов.

Поскольку радиусы двухзарядных ионов РЗЭ известны лишь для самария, европия и иттербия, мы использовали для расчета энергии кристаллической решетки приближенные значения радиусов, найденные по аналогии с парами ионов  $\text{Sm}^{2+}$ — $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ — $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{2+}$ — $\text{Yb}^{3+}$ .

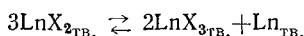
Величина  $2E - D$  принята равной 118 ккал для дихлоридов и 130 ккал для дифторидов<sup>79</sup>. Теплоты сублимации редкоземельных металлов определены Спедингом, Уайтом и другими<sup>80–82</sup>.

Данные по первым потенциалам ионизации РЗЭ<sup>83–85</sup> позволяют принять эти потенциалы равными  $5,6 \pm 0,1$  еВ для элементов цериевой группы и  $6,2 \pm 0,2$  еВ для элементов иттриевой группы. Имеющиеся данные по вторым потенциалам ионизации элементов цериевой группы<sup>83</sup>, а также рассчитанные по циклу Борна — Габера из термодинамических данных, позволяют считать  $\Sigma I_1 + I_2$  также постоянной и равной для всех элементов цериевой группы  $16,9 \pm 0,3$  еВ. Для элементов иттриевой группы  $\Sigma I_1 + I_2$  также была принята постоянной и равной 18,9 еВ.

В табл. 2 приведены рассчитанные нами указанным выше способом приближенные значения теплот образования дихлоридов и дифторидов, а также соответствующие значения теплот образования трихлоридов, найденные экспериментально<sup>53, 54</sup> или интерполяцией экспериментальных данных.

Теплоты образования трифторидов рассчитаны по термохимическому циклу с использованием значений суммы трех ионизационных потенциалов РЗЭ  $\Sigma I_1 + I_2 + I_3$ , найденных по тому же циклу из теплот образования соответствующих трихлоридов.

Одних теплот образования дифторидов и дихлоридов еще недостаточно, чтобы судить об их устойчивости. Для этого необходимо рассмотреть реакцию диспропорционирования дигалогенидов на металл и устойчивый тригалогенид, то есть реакцию



Значения теплот диспропорционирования дифторидов и дихлоридов также приведены в табл. 2.

\* Возникающие при таком приближенном расчете ошибки, которые могут быть особенно значительны в случае фторидов, при рассмотрении изменения устойчивости по группе РЗЭ носят в значительной мере систематический характер.

ТАБЛИЦА 2

## Расчет устойчивости дигалогенидов РЗЭ

| Элемент | $\sigma \text{ ккал/э-атом}$ | Радиусы ионов, Å |          | Ионизационные потенциалы |                          |       | $-\Delta H_{298}^{\bullet} \text{ ккал/моль}$ |                         |                                  |                        |                         |                                  |
|---------|------------------------------|------------------|----------|--------------------------|--------------------------|-------|---|-------------------------|----------------------------------|------------------------|-------------------------|----------------------------------|
|         |                              | $r^{2+}$         | $r^{3+}$ | $\Sigma I_1 + I_2$       | $\Sigma I_1 + I_2 + I_3$ | $I_3$ | образование дихлоридов                        | образование трихлоридов | диспропорционирование дихлоридов | образование дифторидов | образование трифторидов | диспропорционирование дифторидов |
| La      | 97                           | 1,22             | 1,38     | 390                      | 832                      | 443   | 128   | 256                     | 128                              | 213                    | 435                     | 231                              |
| Ce      | 96                           | 1,18             | 1,36     | 390                      | 848                      | 459   | 131   | 253                     | 113                              | 217                    | 435                     | 219                              |
| Pr      | 78                           | 1,16             | 1,31     | 390                      | 873                      | 482   | 156   | 252                     | 36                               | 244                    | 436                     | 140                              |
| Nd      | 76                           | 1,15             | 1,29     | 390                      | 884                      | 494   | 161   | 246                     | 9                                | 250                    | 431                     | 112                              |
| Pm      | 62                           | 1,14             | 1,27     | 390                      | 901                      | 510   | 178   | 246                     | — 42                             | 268                    | 432                     | 60                               |
| Sm      | 50                           | 1,13             | 1,26     | 390                      | 919                      | 528   | 192   | 243                     | — 102                            | 282                    | 431                     | 16                               |
| Eu      | 42                           | 1,13             | 1,24     | 390                      | 929                      | 540   | 200   | 241                     | — 118                            | 294                    | 429                     | — 24                             |
| Gd      | 84                           | 1,11             | 1,22     | 436                      | 894                      | 459   | 117   | 240                     | 129                              | 209                    | 430                     | 233                              |
| Tb      | 87                           | 1,09             | 1,19     | 436                      | 901                      | 466   | 118   | 236                     | 118                              | 212                    | 428                     | 220                              |
| Dy      | 62                           | 1,07             | 1,16     | 436                      | 945                      | 510   | 148   | 233                     | 22                               | 243                    | 418                     | 107                              |
| Ho      | 70                           | 1,05             | 1,13     | 436                      | 936                      | 501   | 145   | 231                     | 27                               | 241                    | 427                     | 131                              |
| Er      | 66                           | 1,04             | 1,12     | 436                      | 945                      | 510   | 150   | 229                     | 8                                | 247                    | 426                     | 111                              |
| Tu      | 58                           | 1,04             | 1,11     | 436                      | 956                      | 519   | 159   | 226                     | — 25                             | 257                    | 423                     | 75                               |
| Yb      | 40                           | 1,00             | 1,06     | 436                      | 990                      | 554   | 185   | 223                     | — 109                            | 286                    | 425                     | — 8                              |
| Lu      | 95                           | 0,99             | 1,04     | 436                      | 940                      | 503   | 133   | 221                     | 43                               | 235                    | 425                     | 145                              |
| Y       | 97                           | 1,06             | 1,12     | 436                      | 903                      | 466   | 119   | 233                     | 109                              | 216                    | 429                     | 210                              |
| Sc      | 79                           | 0,83             | 0,9—1,0  | 447                      | 1012                     | 565   | 151 <sup>63</sup>                             | 221                     | — 11                             | 272                    | 445                     | 74                               |

Результаты, приведенные в табл. 2, позволяют сделать некоторые качественные выводы относительно устойчивости дихлоридов и дифторидов РЗЭ: 1) наряду с известными  $\text{NdCl}_2$ ,  $\text{SmCl}_2$ ,  $\text{EuCl}_2$ ,  $\text{YbCl}_2$  и  $\text{ScCl}_2$  могут быть получены устойчивые  $\text{PmCl}_2$  и  $\text{TuCl}_2$ ; 2) среди менее устойчивых, кроме известного  $\text{PrCl}_2$ , могут быть, по-видимому, получены в твердом состоянии также  $\text{HoCl}_2$  и  $\text{ErCl}_2$ ; 3) нельзя ожидать образования дихлоридов  $\text{LaCl}_2$ ,  $\text{CeCl}_2$ ,  $\text{GdCl}_2$ ,  $\text{TbCl}_2$  и  $\text{YCl}_2$  в твердом состоянии. Эти соединения, или точнее, ионы  $\text{La}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{2+}$ ,  $\text{Gd}^{2+}$ ,  $\text{Tb}^{2+}$  и  $\text{Y}^{2+}$ , по-видимому, отсутствуют и в расплаве; 4) среди дифторидов устойчивыми при комнатной температуре являются, по-видимому, лишь  $\text{SmF}_2$ ,  $\text{EuF}_2$  и  $\text{YbF}_2$ . Не исключено, однако, что при высоких температурах могут появиться признаки образования промежуточного соединения между  $\text{LnF}_2$  и  $\text{LnF}_3$  в случае скандия, тулия и прометия. У всех остальных РЗЭ образование дифторидов следует, по-видимому, считать мало вероятным.

## ЛИТЕРАТУРА

- W. Klemm, Ztschr. anorg. Chem., 184, 345 (1929).
- W. Klemm, Там же, 187, 29 (1930).
- G. Jantsch, W. Klemm, Там же, 216, 80 (1933).
- В. В. Серебренников, Химия редкоземельных элементов, т. I, изд. Томского ун-та, Томск, 1959.
- О. Г. Поляченок, Г. И. Новиков, Ж. неорг. химии, 8, 1567 (1963).
- О. Г. Поляченок, Г. И. Новиков, ЖХХ, 33, 2797 (1963).
- Г. И. Новиков, О. Г. Поляченок, Ж. неорг. химии, 8, 1053 (1963).
- L. F. Druding, J. D. Corbett, J. Am. Chem. Soc., 81, 5512 (1959).
- L. F. Druding, J. D. Corbett, Там же, 83, 2462 (1961).
- L. B. Asprey, F. H. Kruse, J. Inorg. Nucl. Chem., 13, 32 (1960).
- J. D. Corbett, L. F. Druding, W. J. Burkhard, C. B. Lindahl, Discuss. Faraday Soc., 1961, 79.
- J. D. Corbett, L. F. Druding, C. B. Lindahl, J. Inorg. Nucl. Chem., 17, 176 (1961).

13. А. Н. Зеликман, Металлургия редкоземельных металлов, тория и урана, Металлургиздат, М., 1961.
14. L. L. Quill, The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials, 1950.
15. A. D. Kirshenbaum, J. A. Cahill, J. Inorg. Nucl. Chem., **14**, 148 (1960).
16. Л. Е. Ивановский, Н. Г. Илющенко, В. Л. Зязев, А. Ф. Плеханов, Труды Ин-та электрохимии АН УССР, **1960**, 55.
17. W. A. Chirkas, M. G. Ingham, R. F. Porter, J. Chem. Phys., **24**, 792 (1956).
18. J.-C. Achard, C. r., **245**, 1064 (1957).
19. J.-C. Achard, C. r., **244**, 3059 (1957).
20. Методы разделения редкоземельных металлов, ИЛ, Москва, 1961.
21. J.-C. Achard, C. r., **250**, 3025 (1960).
22. J.-C. Achard, Bull. Soc. Chim. France, **1961**, 31.
23. H. W. Goldstein, D. White, J. Phys. Chem., **65**, 1400 (1961).
24. P. N. Walsh, D. F. Dever, D. White, Там же, **65**, 1410 (1961).
25. D. White, P. N. Walsh, L. L. Ames, H. W. Goldstein, Thermodynamics of Nuclear Materials, стр. 417, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1962.
26. С. А. Щукарев, Г. А. Семенов, ДАН, **141**, 652 (1961).
27. В. А. Медведев, ЖФХ, **35**, 1481 (1961).
28. W. Klemm, H. Senff, Ztschr. anorg. Chem., **241**, 259 (1939).
29. L. Domange, J. Flahaut, M. Guittard, C. r., **249**, 697 (1959).
30. J. Flahaut, L. Domange, M. Guittard, J. Loriers, Bull. Soc. Chim. France, **1961**, 102.
31. M. D. Houston, Ceram. Age, **77**, 50 (1961).
32. L. H. Brinxner, J. Inorg. Nucl. Chem., **15**, 199 (1960).
33. A. Landelli, Atti Accad. Lincei, **30**, 201 (1961).
34. G. L. Olcese, Там же, **30**, 195 (1961).
35. M. Picon, L. Domange, J. Flahaut, Bull. Soc. Chim. France, **1960**, 221.
36. E. D. Eastman, L. Brewer, L. A. Bromley, P. W. Gilles, N. L. Lofgren, J. Am. Chem. Soc., **72**, 2248 (1950).
37. E. D. Eastman, L. Brewer, L. A. Bromley, P. W. Gilles, N. L. Lofgren, Там же, **72**, 4019 (1950).
38. J. Flahaut, Bull. Soc. Chim. France, **1960**, 1282.
39. Г. В. Самсонов, Н. М. Попова, Л. И. Тихомирова, Ж. прикл. химии, **31**, 153 (1958).
40. С. В. Радзикowsкая, Г. В. Самсонов, Там же, **34**, 671 (1961).
41. F. H. Spedding, K. Gschneider, A. H. Daane, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4499 (1958).
42. M. Atoji, K. Gschneider, A. H. Daane, R. E. Rundle, F. H. Spedding, Там же, **80**, 1804 (1958).
43. F. H. Spedding, K. Gschneider, A. H. Daane, Trans. A. I. M. E., **215**, 192 (1959).
44. R. C. Vickery, R. Sedlacek, A. Ruben, J. Chem. Soc., **1959**, 498, 503.
45. G. R. Machlan, C. T. Stubblefield, L. Eyring, J. Am. Chem. Soc., **77**, 2975 (1955).
46. C. T. Stubblefield, L. Eyring, Там же, **77**, 3004 (1955).
47. C. T. Stubblefield, Dissertation Abstr., **15**, 1180 (1955).
48. H. A. Laitinen, J. Am. Chem. Soc., **64**, 1133 (1942).
49. A. Timnick, G. Glockler, Там же, **70**, 1347 (1948).
50. О. Г. Поляченок, Автореферат канд. дисс., Лен. гос. унт., Ленинград, 1963.
51. О. Г. Поляченок, Г. И. Новиков, Вестник ЛГУ, **1963**, № 16, 134.
52. Г. И. Новиков, А. В. Суворов, Зав. лаб., **25**, 750 (1959).
53. F. H. Spedding, C. F. Miller, J. Am. Chem. Soc., **74**, 4195 (1952).
54. F. H. Spedding, J. P. Flynn, Там же, **76**, 1474 (1954).
55. M. D. Taylor, Chem. Rev., **62**, 503 (1962).
56. G. W. Mellors, S. Senderoff, J. Phys. Chem., **64**, 294 (1960).
57. H. R. Bronstein, A. S. Dworkin, M. A. Bredig, Там же, **64**, 1344 (1960).
58. H. R. Bronstein, A. S. Dworkin, M. A. Bredig, Там же, **66**, 44 (1962).
59. F. J. Keneshea, D. Cubbacciotti, J. Chem. Eng. Data, **6**, 507 (1961).
60. G. W. Mellors, S. Senderoff, J. Phys. Chem., **63**, 1110 (1959).
61. Г. И. Новиков, О. Г. Поляченок, Ж. неорг. химии, **7**, 1209 (1962).
62. A. S. Dworkin, H. R. Bronstein, M. A. Bredig, J. Phys. Chem., **66**, 1201 (1962).
63. M. Vayberg, J. W. Linnett, N. H. Taylor, J. Chem. Soc., **1961**, 3323.
64. Г. И. Новиков, О. Г. Поляченок, Ж. неорг. химии, **6**, 1951 (1961).
65. О. Г. Поляченок, Г. И. Новиков, Там же, **8**, 2631 (1963).
66. О. Г. Поляченок, Г. И. Новиков, Там же, **8**, 2818 (1963).
67. О. Г. Поляченок, Г. И. Новиков, Там же, **8**, 1785 (1963).
68. О. Г. Поляченок, Г. И. Новиков, Там же, **8**, 1526 (1963).
69. Г. И. Новиков, Ф. Г. Гаврюченков, Ж. неорг. химии, **9**, 475 (1964).
70. Ю. К. Делимарский, Б. Ф. Марков, Электрохимия расплавленных солей, Металлургиздат, М., 1960.
71. Е. А. Укшэ, Н. Г. Букун, Усп. химии, **30**, 243 (1961).

72. S. Senderoff, G. W. Mellors, J. Electrochem. Soc., **105**, 224 (1958).  
73. A. S. Dworkin, H. R. Bronstein, M. A. Bredig, Discuss. Faraday Soc., **1961**, 188.  
74. S. A. Rice, Там же, **1961**, 181.  
75. K. S. Pitzer, J. Am. Chem. Soc., **84**, 2025 (1962).  
76. Н. Воммер, Е. Нохтапп, Ztschr. anorg. Chem., **248**, 373 (1941).  
77. Я. И. Ольшанский, ДАН, **61**, 701 (1950).  
78. К. Б. Яцимирский, Ж. неорг. химии, **6**, 518 (1961).  
79. Краткий справочник физико-химических величин, III изд., ГХИ, Л., 1959.  
80. W. R. Savage, D. E. Hudson, F. H. Spedding, J. Chem. Phys., **30**, 221 (1959).  
81. O. C. Trulson, D. E. Hudson, F. H. Spedding, Там же, **35**, 1018 (1961).  
82. D. White, P. N. Walsh, H. W. Goldstein, D. F. Dever, J. Phys. Chem., **65**, 1404 (1961).  
83. А. Н. Зайдель, В. К. Прокофьев, С. М. Райский, Таблицы спектральных линий, Гостехиздат, М., 1952.  
84. Н. И. Ионов, М. А. Митцев, ЖЭТФ, **38**, 1350 (1960).  
85. Н. И. Ионов, М. А. Митцев, ЖЭТФ, **40**, 741 (1961).  
86. L. Druding, I. Corbett, Inorg. Chem., **2**, 869 (1963).

Ленинградский гос.  
университет им. А. А. Жданова  
Химический факультет