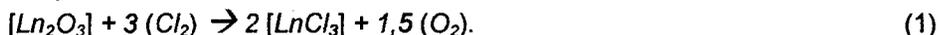


МЕТОДЫ СИНТЕЗА БЕЗВОДНЫХ ХЛОРИДОВ МЕТАЛЛОВ И ИХ УСТОЙЧИВОСТЬ К ОКИСЛЕНИЮ И ГИДРОЛИЗУ

Безводные хлориды металлов имеют широкое практическое применение, прежде всего – для получения металлов высокой чистоты (Ga, In, редкоземельных металлов, Ti, Ge, Mo, W и многих других). Некоторые из них применяются в качестве катализаторов (AlCl_3 , TiCl_3 , CuCl_2), многие – в качестве транспортных агентов при выращивании монокристаллов, при получении тонких плёнок. Большинство таких хлоридов весьма чувствительны к влаге (гидролизуются) и кислороду воздуха (окисляются), в особенности при повышенных температурах. Поэтому их синтез обычно проводится методами высокотемпературного хлорирования оксидов. Мы рассмотрим с позиций химической термодинамики некоторые возникающие при этом проблемы на примере трихлоридов LnCl₃ редкоземельных элементов (РЗЭ). При расчётах использованы стандартные термодинамические данные справочников [1, 2]. Однако точность этих данных для многих хлоридов и оксихлоридов РЗЭ недостаточна, в особенности для энтропии, поэтому нами использовались также приближённые величины ΔS^0 однотипных химических реакций [3, 4]. Общая характеристика возможности или невозможности реакций получена путём вычисления величин ΔG^0_T в приближении $\Delta C_p = 0$ и построения графиков $\Delta G^0_T - T$. Для более детального анализа проводился расчёт константы равновесия, парциальных давлений и степени превращения.

Процессы превращения оксидов РЗЭ в хлориды можно отобразить суммарной реакцией:



При более детальном рассмотрении необходимо учитывать также образование промежуточных продуктов – оксихлоридов:



Термодинамические расчёты по данным [1] показывают, что для реакций (1-3), которые для всего ряда РЗЭ можно считать в высокой степени однотипными и, следовательно, имеющими близкие значения энтропии, величины ΔS^0 различаются очень сильно. В этом отношении показательны результаты для реакции твёрдофазного синтеза оксихлорида из хлорида и оксида:



для которой величина ΔS^0 должна быть близка к нулю (табл. 1).

Таблица 1

Величины ΔS^0_{298} реакции (4) по данным [1]

Элемент	ΔS^0_{298} , Дж/К	Элемент	ΔS^0_{298} , Дж/К
La	-51,6	Dy	-3,4
Ce	0,6	Ho	-3,4
Pr	-61,7	Er	4,6
Nd	-71,9	Tm	10,9
Sm	37,2	Yb	5,1
Eu	4,1	Lu	-13,8
Gd	4,1	Y	13,7
Tb	2,0	Sc	-

Как видно из уравнения реакции (4), погрешность этих величин определяется, главным образом, неточностью имеющихся данных для $S^0_{298} [LnOCl]$, которая достигает 40-50 Дж/К. Велик также вклад неточности определения $S^0_{298} [LnCl_3]$ (для большинства хлоридов – около 13 Дж/моль.К). В то же время энтропия большинства оксидов РЗЭ определена достаточно точно (погрешность порядка 0,5 Дж/моль.К [1]). Поэтому для получения более надёжных величин энтропии реакций с участием этих соединений РЗЭ нами были использованы следующие методы сравнительного расчёта.

1. Энтропия трихлоридов сравнивалась с энтропией оксидов. Для La, Pr и Nd, у которых обе величины найдены прямым калориметрическим методом, значения $2S^0_{298} [LnCl_3] - S^0_{298} [Ln_2O_3]$ равны соответственно 147,9; 151,0 и 147,4 Дж/К. Среднее значение (148,8 Дж/К) позволяет оценить (по крайней мере для элементов цериевой подгруппы) энтропию трихлоридов по энтропии оксидов (табл.2).

Таблица 2
 Результаты сравнительного расчёта S_{298}^0 трихлоридов
 и оксихлоридов РЗЭ

Элемент	S_{298}^0 [LnCl ₃], Дж/моль.К		S_{298}^0 [LnOCl], Дж/моль.К	
	Наша оценка	[1]	Наша оценка	[1]
La	(138,9) 138	137,6±0,3	88	71±17
Ce	148,5	121±13	99	90±4
Pr	(152,7) 152	153,3±0,6	103	82±6
Nd	(154,4) 154	153,0±0,6	104	80±6
Sm	150	113±13	100	100±13
Eu	(145,2) 148	126±13	98	92±13
Gd	150	134±13	100	96±13
Tb	153	142±13	103	100±17
Dy	149	155±13	100	100±17
Ho	153,5	159±13	104	105±17
Er	151,5	155±13	102	105±6
Tm	144	151±13	95	100±17
Yb	141	126±13	91	88±17
Lu	129	142±13	80	80±6
Y	(128,5) 124	113±13	74	75±8
Sc	113	-	63	-

Мы видим, что полученные таким путём значения энтропии трихлоридов, в особенности для элементов цериевой подгруппы, значительно отличаются от представленных в справочнике [1]. Причина этого заключается в том, что в работе [5], в которой были получены эти величины, энтропия твёрдых трихлоридов была рассчитана на основе энтропии газообразных трихлоридов (оценка) и экспериментально найденной энтропии их сублимации. В справочнике [1] приведены результаты расчётов S_{298}^0 (LnCl₃), которые существенно отличаются от использованных в работе [5]. Расчёт S_{298}^0 [LnCl₃] с учётом этих, по-видимому, более точных величин энтропии газа и тех же самых величин энтропии сублимации [5] даёт для элементов цериевой подгруппы значения (табл. 2 – величины в скобках), хорошо согласующиеся с более точными данными для La, Pr и Nd [1] и нашими новыми оценками. Для элементов иттриевой подгруппы (Dy, Ho, Er, Tm, Lu) энтропия оказывается завышенной, а для Sm и Yb – сильно заниженной. В последнем случае расчётные величины S_{298}^0 (SmCl₃) и (EuCl₃) [1] явно занижены на 50-60 Дж/моль.К. Таким образом, вопрос о величине стандартной энтропии твёрдых и газообразных трихлоридов РЗЭ ещё нельзя считать полностью решённым и он требует специального подробного рассмотрения. Для нас в данной работе полученные новые оценки

для элементов цериевой подгруппы представляют интерес лишь как промежуточный результат для выбора более вероятных значений энтропии реакций типа (1-3) и других.

2. Энтропия оксихлоридов РЗЭ определялась из условия $\Delta S^0 = 0$ для реакции (4) с использованием найденной энтропии трихлоридов. Полученные оценки сравниваются в табл.2 с данными справочника [1].

В табл.3 представлены полученные нами итоговые энтропии реакций (1-3).

Таблица 3

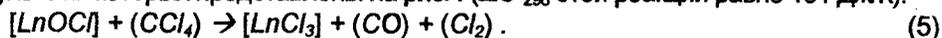
Уточнённые величины ΔS^0_{298} реакций (1-3)

Элемент	ΔS^0_{298} , Дж/К			Элемент	ΔS^0_{298} , Дж/К		
	1	2	3		1	2	3
La	-214	-72	-142	Dy	-213	-70	-143
Ce	-213	-71	-142	Ho	-213	-71	-142
Pr	-211	-70	-140	Er	-213	-71	-142
Nd	-214	-71	-143	Tm	-213	-70	-143
Sm	-213	-72	-141	Yb	-213	-72	-141
Eu	-212	-71	-141	Lu	-214	-71	-143
Gd	-212	-71	-141	Y	-213	-72	-141
Tb	-212	-71	-141	Sc	-212	-71	-141

Средние величины (-213, -71 и -142 Дж/К) использованы при построении графиков $\Delta G^0_T - T$ для шести элементов La, Nd, Gd, Er, Lu и Sc, представляющих весь ряд лантаноидов (рис. 1-3).

Из рис.1 вроде бы следует возможность непосредственного хлорирования оксидов хлором и получения безводных трихлоридов РЗЭ для элементов цериевой подгруппы (при этом следует учесть, что скорость реакции может стать заметной лишь при температурах около 1000 К). Однако учёт образования устойчивого промежуточного продукта ($LnOCl$) полностью меняет картину (рис.2, 3) – оксиды РЗЭ могут взаимодействовать с хлором лишь с образованием оксихлоридов, которые практически не могут быть превращены в хлориды под действием хлора.

В промышленности безводные хлориды РЗЭ получают путём восстановительного хлорирования – обработкой газообразным хлором смеси оксидов с коксом. Введение в систему элементов или соединений, прочно связывающих кислород (C, CO, $COCl_2$, CCl_4 , S_2Cl_2 , PCl_5) и дающих при этом только летучие продукты, смещает равновесие реакций (1–3) вправо и даёт возможность получить чистые хлориды [6–8]. В лабораторных условиях лучшие результаты дал метод хлорирования при температурах 500–700°C оксидов в токе хлора, насыщенного парами CCl_4 [5]. Превращение оксихлоридов в хлориды под действием CCl_4 (реакция 5) иллюстрируется термодинамическими расчётами, результаты которых представлены на рис.4 (ΔS^0_{298} этой реакции равно 161 Дж/К).

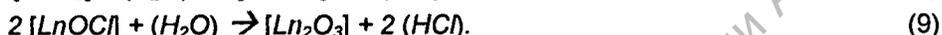
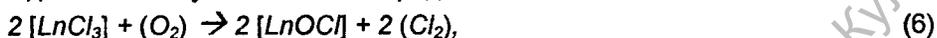


При использовании оксалатов РЗЭ вместо оксидов [9] процесс хлорирования ускоряется, а его температура снижается до 400–500°C.

Для современных экологических условий существенным недостатком всех этих методов является присутствие в отходящих газах, наряду с хлором,

различных сильно ядовитых газообразных продуктов. Поэтому задача разработки более совершенных методов синтеза безводных трихлоридов РЗЭ по-прежнему остаётся актуальной. Представляются перспективными по крайней мере два пути решения этой задачи: во-первых, попытаться найти какие-либо легко доступные соединения РЗЭ, которые хлорировались бы чистым хлором; во-вторых, попытаться заменить воду в кристаллогидратах каким-либо другим лигандом с последующим термовакuumным удалением последнего.

Полученные нами новые оценки энтропии хлоридов и оксихлоридов РЗЭ дают возможность рассмотреть также равновесие процессов окисления и гидролиза трихлоридов. Такие расчёты позволяют оценить опасность загрязнения трихлоридов вследствие их взаимодействия со следами кислорода и паров воды в используемых газовых средах:



Расчёты выполнялись с использованием приближённых значений ΔS^0 реакций (6–9), равных, соответственно, 142, 142, 135 и 135 Дж/К. Результаты этих расчётов представлены в табл. 4–7.

Таблица 4
Равновесие взаимодействия кислорода с трихлоридами РЗЭ
(реакция 6)

Степень превращения O ₂ при его начальном давлении 0,2 атм.(%)						
T, K	La	Nd	Gd	Er	Lu	Sc
300	5.10 ⁻⁴	0.5	65	100	100	100
500	2	72	99.9	100	100	100
700	50	99.5	100	100	100	100

Таблица 5
Равновесие взаимодействия кислорода с оксихлоридами РЗЭ
(реакция 7)

Степень превращения O ₂ при его начальном давлении 0,2 атм. (%)						
T, K	La	Nd	Gd	Er	Lu	Sc
500	0	0	0	10 ⁻³	58	2
700	0	4.10 ⁻¹⁰	10 ⁻⁶	0.4	99	56
900	5.10 ⁻⁹	10 ⁻⁶	4.10 ⁻⁴	9	100	97

Мы видим (табл.4), что даже самые устойчивые хлориды первых элементов ряда лантаноидов должны окисляться кислородом воздуха до оксихлоридов уже при умеренном нагревании. В то же время окисление до оксидов (табл.5) возможно лишь для элементов иттриевой подгруппы и при более сильном нагревании. Аналогичные закономерности наблюдаются и для процессов гидролиза хлоридов под действием влаги воздуха (табл.6, 7).

Таблица 6

**Равновесие взаимодействия паров воды с трихлоридами РЗЭ
(реакция 8)**

Степень превращения H ₂ O при её начальном давлении 0,01 атм. (%)						
T, K	La	Nd	Gd	Er	Lu	Sc
300	5 · 10 ⁻⁴	2 · 10 ⁻²	0.2	11	29	100
500	3	23	71	99.5	99.9	100
700	72	98	99.7	100	100	100

Таблица 7

**Равновесие взаимодействия паров воды с оксихлоридами РЗЭ
(реакция 9)**

Степень превращения H ₂ O при её начальном давлении 0,01 атм. (%)						
T, K	La	Nd	Gd	Er	Lu	Sc
500	4 · 10 ⁻¹⁰	4 · 10 ⁻⁸	10 ⁻⁵	0.1	20	4
700	10 ⁻⁵	3 · 10 ⁻⁴	10 ⁻²	10	97	75
900	3 · 10 ⁻³	5 · 10 ⁻²	1	74	100	99

В заключение рассмотрим возможность взаимодействия трихлоридов РЗЭ с углекислым газом, который иногда используется для создания защитной атмосферы. Результаты расчётов равновесия наиболее вероятной реакции (10) ($\Delta S^0_{298} = 158$ Дж/К) представлены в табл.8.

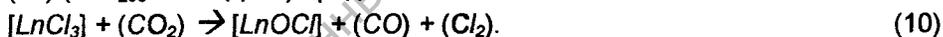


Таблица 8

**Равновесие взаимодействия углекислого газа с трихлоридами РЗЭ
(реакция 10)**

Давление Cl ₂ (CO) (мм рт. ст.) при начальном давлении CO ₂ 1 атм.						
T, K	La	Nd	Gd	Er	Lu	Sc
800	10 ⁻⁴	4 · 10 ⁻⁴	10 ⁻³	5 · 10 ⁻³	8 · 10 ⁻³	0.6
1000	2 · 10 ⁻²	5 · 10 ⁻²	0.1	0.4	0.5	16
1200	0.5	1	2	6	8	150

Мы видим, что реакция (10) для элементов иттриевой подгруппы и, в особенности, для скандия вполне вероятна. Таким образом, нагревание трихлоридов РЗЭ в присутствии CO₂ может приводить к их загрязнению оксихлоридами и, соответственно, к загрязнению кислородом целевых продуктов, например, металлов.

Использованные нами подходы к рассмотрению вопросов синтеза и устойчивости трихлоридов РЗЭ могут быть распространены и на хлориды других металлов. При этом необходимо иметь в виду, что образование любых устойчивых промежуточных соединений в системах хлорид-оксид дестабилизирует соответствующий хлорид и, соответственно, затрудняет синтез чистого продукта.

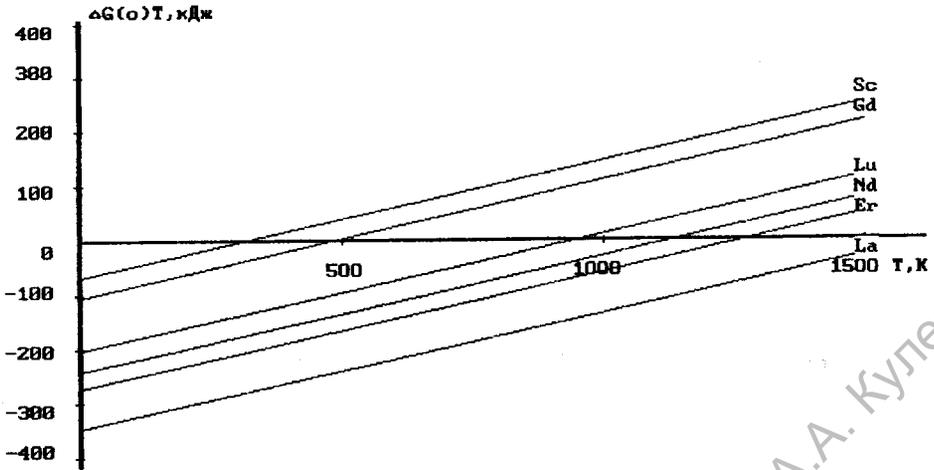


Рис. 1. Зависимость ΔG°_T реакции (1) от температуры

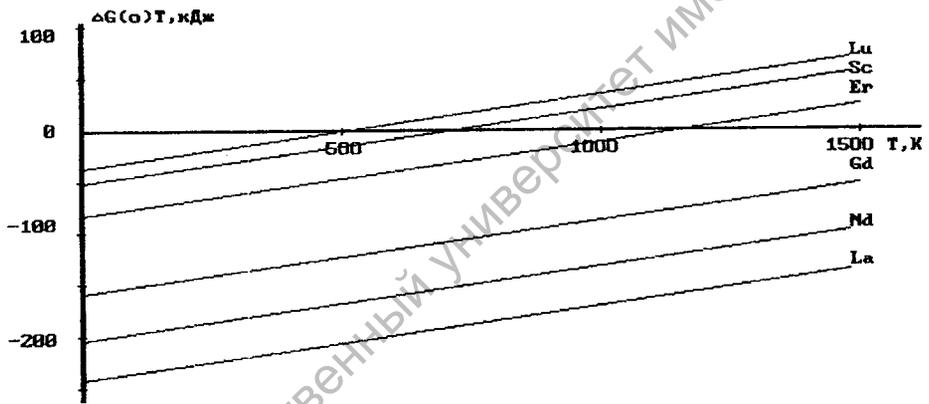


Рис. 2. Зависимость ΔG°_T реакции (2) от температуры

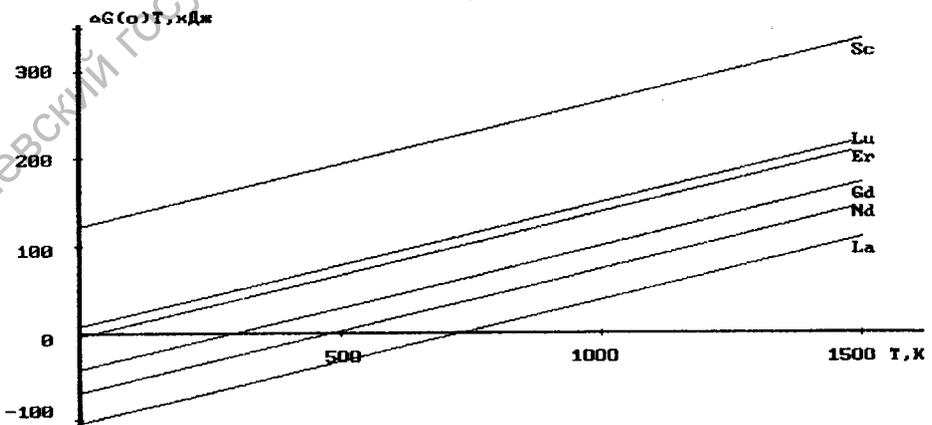


Рис. 3. Зависимость ΔG°_T реакции (3) от температуры

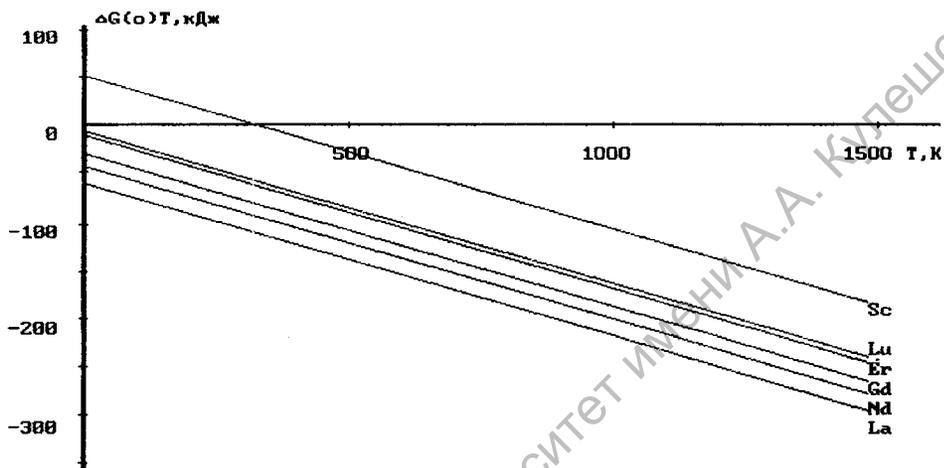


Рис. 4. Зависимость ΔG°_T реакции (5) от температуры

ЛИТЕРАТУРА

1. Термические константы веществ (Отв. ред. **В.П. Глушко**).— М.: АН СССР, ВИНТИ. — 1978, Вып. 8. — 536 с.
2. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. **А.А. Равделя**. — Л.: Химия, 1983. — 232 с.
3. **Карапетьянец М.Х.** Методы сравнительного расчёта физико-химических свойств. — М.: Наука, 1965. — 404 с.
4. **Киреев В.А.** Методы практических расчётов в термодинамике химических реакций. — М.: Химия, 1975. — 536 с.
5. **Дудчик Г.П.** Термодинамическое исследование хлоридов и оксихлоридов редкоземельных элементов: Дисс....канд. хим. наук, БГУ. — Мн., 1970.
6. **Серебрянников В.В.** Химия редкоземельных элементов.— Томск.: Изд. Томского университета, 1959. — Т.1. — 521 с.
7. **Фурман А.А., Рабовский Б.Г.** Основы химии и технологии безводных хлоридов. — М.:Химия, 1970. — 256 с.
8. **Браун Д.** Галогениды лантаноидов и актиноидов. — М.: Атомиздат, 1972. — 272 с.
9. **Новиков Г.И., Толмачева В.Д.** Журнал прикладной химии 38, 1160, 1965.