

Оглавление

1.	ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	2
1.1.	Галогениды лантаноидов. Структура, методы получения, особенности координационного окружения атомов металлов.	2
1.1.1.	Вступление	2
1.1.2.	Методы получения галогенидов лантаноидов	2
1.1.3.	Структура трихлоридов лантаноидов	6
1.1.4.	Структура трибормидов и трийодидов лантаноидов.	10
1.1.5.	Термодинамические характеристики галогенидов лантаноидов	14
1.1.6.	Особенности комплексообразования лантаноидов	16
1.1.7.	Краткий вывод	20
1.1.8.	Литература	21

1. Обзор литературы

1.1. Галогениды лантаноидов. Структура, методы получения, особенности координационного окружения атомов металлов.

1.1.1. Вступление

Интенсивное развитие химии лантаноидов началось после 1950 года - в период, когда был разработан и внедрен метод ионообменного разделения, который позволил решить проблему получения индивидуальных лантаноидов, существовавшую с 1794 года, с момента когда шведский химик Й. Гадолин выделил смесь редкоземельных элементов из гадолинита, лантаноид железо бериллиевого силиката. [1]. Сегодня активно развивается координационная химия лантаноидов. Количество работ по исследованию соединений с органическими лигандами увеличивается с каждым годом. В этом обзоре будут рассмотрены простейшие из комплексных соединений РЗЭ.

1.1.2. Методы получения галогенидов лантаноидов

Окиси или гидраты трихлоридов постоянно использовались в качестве исходных соединений для приготовления трихлоридов, хотя реакция между соответствующим металлом или гидридом металла и либо хлором, либо хлористым водородом, несомненно, является наиболее удобным методом [2, 3], если металл доступен и используются подходящие реакционные сосуды, например из молибдена.

Окиси редкоземельных элементов непосредственно превращаются в трихлориды по реакциям взаимодействия при высоких температурах с парами четыреххлористого углерода, смесями тетрахлорида углерода и хлора, монохлоридом серы, смесями монохлорида серы с хлором, хлористым водородом, хлористым карбонилем, пентахлоридом фосфора, хлористым аммонием или хлористым тионилем, а также смешиванием их с углеродом и нагреванием смеси в потоке хлора. Гидраты трихлоридов лантаноидов часто

использовали для получения чистых безводных трихлоридов, дегидратацию осуществляли нагреванием их в сухом хлористом водороде, хлоре, хлористом карбониле или менее удачно на воздухе, перегонкой с хлористым тиоилом или нагреванием на воздухе в смеси с избытком хлористого аммония или лучше в вакууме [13].

Из упомянутых методов приготовления трихлоридов лантаноидов (исключая методы прямого соединения элементов и действие хлористого водорода на металл) дегидратация гидратов нагреванием их в хлористом водороде или лучше с хлористым аммонием при пониженном давлении и прямое превращение окисей нагреванием их с хлористым аммонием являются наилучшими методами. Дегидратация гидратов с применением хлористого водорода проводится обычно в интервале температур 80—400° С, если используются значительные количества гидратов, то важно удалить большую часть воды при низкой температуре, чтобы свести к минимуму образование оксихлорида. Описана удачная методика получения 20 кг трихлорида иттрия с незначительным загрязнением оксихлоридом за счет использования хлористого аммония в качестве дегидратирующего агента.

Опубликована методика превращения оксалатов лантана и эрбия в соответствующие трихлориды с помощью смеси хлор-четырехлористый углерод при 400—450 °С, которая, очевидно, также перспективна. Другие, менее удачные методики заключаются в обработке сухим хлористым водородом бензоата трехвалентного лантаноида в эфире, хлорировании сульфида или карбида при высокой температуре. [13]

Хотя многие методы, применяющиеся для получения трихлоридов лантаноидов, приводят к образованию нечистых продуктов (если условия их получения тщательно не контролируются), тот факт, что трихлориды могут быть очищены дистилляцией, означает, что менее сложные методы, такие, как нагревание смеси окись-углерод в парах хлора или смеси хлора с четыреххлористым углеродом, можно использовать для получения сырого продукта, впоследствии очищаемого вакуумной дистилляцией.

Этот аспект, конечно, имеет важное значение, когда требуется получить большие количества. Экспериментально определенные температуры, необходимые для получения давления паров до 4 мм рт. ст., приведены в Табл. 1, где для сравнения приведены расчетные значения для давления паров 2 мм рт. ст.

Табл. 1 Давление паров, теплоты парообразования и некоторые физические константы хлоридов редкоземельных элементов [13]

Соединение	Температура кипения, °С [4]	Температура паров, С, при давлении, мм рт ст					ΔH_v , ккал/моль
		4	2	1	0,1	2 (расчет) [203]	
YCl ₃	1510	1050	975	909	735	950	30,9
LaCl ₃	1750	1027	997	969	886	1100	78,9
CeCl ₃	1730	1195	1125	1065	888	1090	40,8
PrCl ₃	1710	1144	1085	1031	878	1080	44,8
NdCl ₃	1690	1166	1106	1048	892	1060	44,4
SmCl ₂	2030	1400	1229	1087	764	1310	19,9
EuCl ₃	Разлагается	998	930	869	703	940	30,9
GdCl ₃	1580	1048	995	947	808	980	44,0
TbCl ₃	1550	1121	1068	1010	854	960	42,0
DyCl ₃	1530	979	939	899	779	950	48,2
HoCl ₃	1510	986	953	919	827	950	62,7
ErCl ₃	1500	1155	1076	1000	809	950	32,9
TmCl ₃	1490	951	925	899	824	940	77,5
YbCl ₃	Разлагается	1091	1039	994	(856)*	940	47,7
LuCl ₃	1480	998	959	926	(819)*	950	57,2

* Экстраполированное значение.

Табл. 2 Кристаллографические свойства трихлоридов лантаноидов

Соединение	Цвет	Температура плавления*, °C	Симметрия и тип структуры	Параметры решетки, Å		
				a ₀	b ₀	c ₀
LaCl ₃	Белый	862	Гексагональная UCl ₃	7,468	—	4,366
Ce Cl ₃	»	817	То же	7,436	—	4,304
Pr Cl ₃	Бледно-зеленый	786	»	7,410	—	4,250
Nd Cl ₃	Цвет мальвы	758	»	7,381	—	4,231
Pm Cl ₃	Бледно-голубой	-	»	7,397	—	4,211
Sm Cl ₃	Бледно-желтый	682	»	7,378	—	4,171
Eu Cl ₃	Желтый	Разлагается	»	7,369	—	4,133
Gd Cl ₃	Белый	602	»	7,363	—	4,105
Tb Cl ₃	»	582	Орторомбическая PuBr ₃	3,86	11,71	8,48
Dy Cl ₃	»	647	Моноклинная AlCl ₃	6,91	11,97 (β=111,2°)	6,40
Ho Cl ₃	Бледно-желтый	720	То же	6,85	11,85 (β =110,8°)	6,39
Er Cl ₃	Розово-фиолетовый	776	»	6,80	11,79 1 (β =110,7°)	6,39
Tm Cl ₃	Бледно-желтый	824	»	6,75	11,73 (β =110,6°)	6,39
Yb Cl ₃	Белый	865	»	6,73	11,65 (β =110,4°)	6,38
Lu Cl ₃	»	925	»	6,32	11,60	6,39