

Галогениды, нитраты и сульфаты лантаноидов

Выполнил Герасимов Даниил Романович

Галогенид

ы

В водных растворах могут образовывать устойчивые комплексы. Устойчивость галогенидов, температуры кипения и плавления уменьшается от фторидов к иодидам (полимеризация фторидов), а также фториды наименее гигроскопичны (наименьший размер молекулы), и, в отличие от других галогенидов, нерастворимы в воде.

Элемент	Температура плавления, °C			
	LnF_3	LnCl_3	LnBr_3	LnI_3
La	1430	855	786	734
Ce	1465	805	735	755
Pr	1373	779	696	736
Nd	1413	773	687	778
Pm	1410	740	680	800
Sm	1400	681	667	823
Eu	1390	626	705	880
Gd	1380	612	778	929
Tb	1370	591	830	955
Dy	1360	657	884	958
Ho	1360	721	917	1013
Er	1350	777	953	1023
Tm	1340	824	955	1018
Yb	1330	857	943	1030
Lu	1320	895	900	1040

Элемент	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu
Фториды	-	-	-	-	-	SmF ₂	EuF ₂
	LaF ₃	CeF ₃	PrF ₃	NdF ₃	PmF ₃	SmF ₃	EuF ₃
	-	CeF ₄	PrF ₄	-	-	-	-
Хлориды	-	-	-	NdCl ₂	-	SmCl ₂	EuCl ₂
	LaCl ₃	CeCl ₃	PrCl ₃	NdCl ₃	PmCl ₃	SmCl ₃	EuCl ₃
Бромиды	-	-	-	-	-	SmBr	EuBr
	LaBr ₃	CeBr ₃	PrBr ₃	NdBr ₃	PmBr ₃	SmBr ₃	EuBr ₃
Иодиды	LaI ₂	CeI ₂	PrI ₂	NdI ₂	PmI ₂	SmI ₂	EuI ₂
	LaI ₃	CeI ₃	PrI ₃	NdI ₃	PmI ₃	SmI ₃	EuI ₃

Элемент	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Фториды	-	-	-	-	-	TmF ₂	YbF ₂	-
	GdF ₃	TbF ₃	DyF ₃	HoF ₃	ErF ₃	TmF ₃	YbF ₃	LuF ₃
	-	TbF ₄	-	-	-	-	-	-
Хлориды	-	-	DyCl ₂	-	-	TmCl ₂	YbCl ₂	-
	GdCl ₃	TbCl ₃	DyCl ₃	HoCl ₃	ErCl ₃	TmCl ₃	YbCl ₃	LuCl ₃
Бромиды	-	-	-	-	-	TmBr ₂	YbBr ₂	-
	GdBr ₃	TbBr ₃	DyBr ₃	HoBr ₃	ErBr ₃	TmBr ₃	YbBr ₃	LuBr ₃
Иодиды	GdI ₂	-	-	-	-	TmI ₂	YbI ₂	-
	GdI ₃	TbI ₃	DyI ₃	HoI ₃	ErI ₃	TmI ₃	YbI ₃	LuI ₃

Фториды

Трифториды лантаноидов:

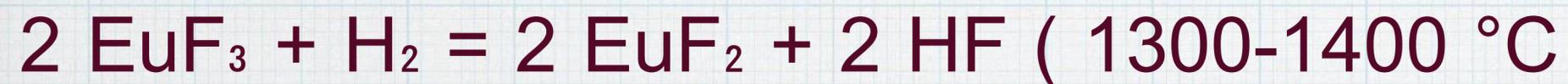
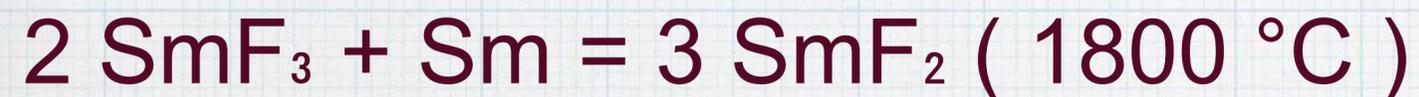
- устойчивы на воздухе
- тугоплавкие
- наименее растворимы в воде и кислотах (растворимость 10^{-6} - 10^{-5} моль/л), причем минимальные значения приходятся на середину ряда лантаноидов, но растворимость в расплаве LiF-KF-NaF увеличивается в 10 раз
- не гигроскопичны, их способность к поглощению влаги и газов из воздуха заметно повышается с увеличением степени дисперсности
- подвергаются пирогидролизу с выделением HF:



Ионные связи Ln-F объясняются значительными размерами ионов Ln^{3+} и особенностями их электронной структуры. Образование ковалентных связей затруднено тем, что 4f- электроны экранированы внешними эл. оболочками.

Фториды

Трифториды Sm, Eu, Yb и Tm могут быть восстановлены до двухвалентного состояния водородом, соответствующим РЗЭ, кальцием или цирконием. Частичное восстановление может происходить под действием материала тигля, таких как молибден, графит, платина



В случае остальных трифторидов, восстановление идет до элементарного лантаноида.

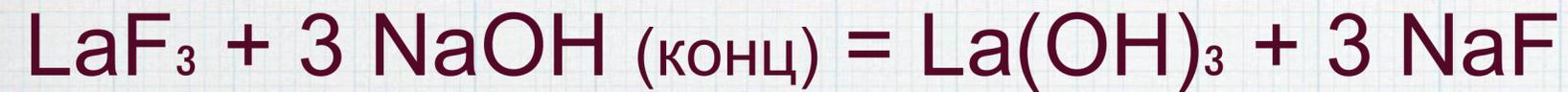


Также трифториды можно получить при обработке оксидов фтороводородом при 600 °С или спеканием с дифторидом аммония при 300 °С



Фториды

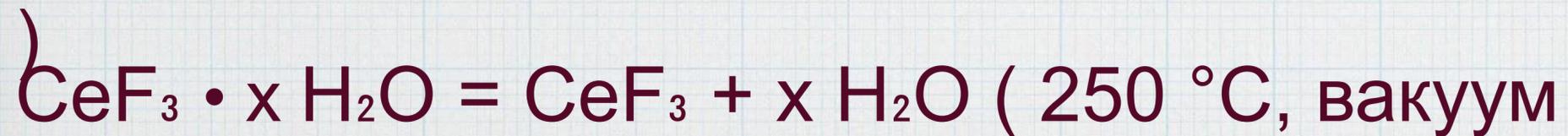
Трифториды можно растворить концентрированной серной кислотой при нагревании, сплавлением с карбонатами и щелочами, а также нагреванием с концентрированным раствором едкого натра.



Получают трифториды саждением солей лантаноидов плавиковой кислотой:



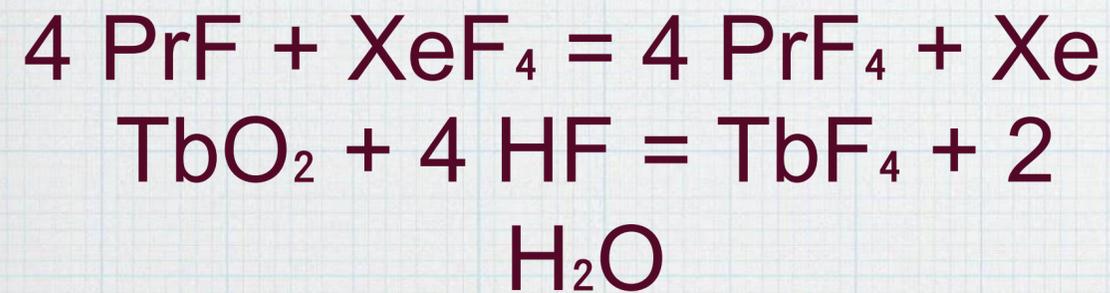
Осушить трифторид можно в вакууме при 250 °С, т.к. на воздухе образуется малорастворимый оксофторид, а при дальнейшем прокаливании образуется оксид.



)

Фториды

Тетрафториды получают взаимодействием сильных фторирующих реагентов с оксидами или трифторидами при 300 - 500 °С:

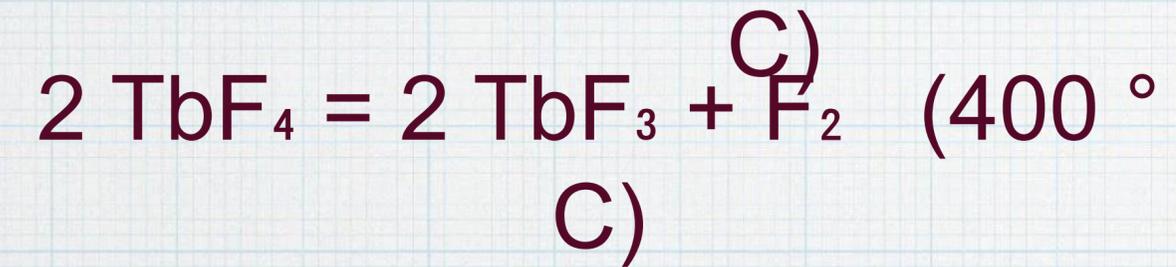


При сплавлении образуются довольно устойчивые соединения:



Фториды

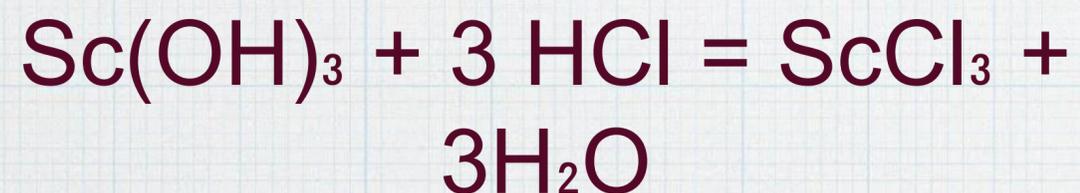
Достаточно легко разлагаются на трифториды:



Хлориды

Трихлориды термодинамически менее устойчивы. Растворимы в воде, очень гигроскопичны. Образуют кристаллогидраты.

Получают действием соляной кислоты на гидроксиды или карбонаты:

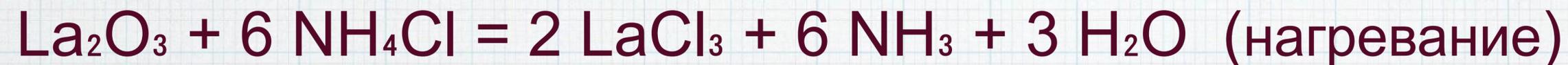


Возможно получение из оксидов:



В продуктах реакции есть примеси оксихлоридов, очистку которого проводят в вакууме при нагревании в течении длительно времени:

Хлориды



При термической дегидратации образуется оксихлорид. Осушить трихлориды можно в токе хлороводода в присутствии хлорида аммония.



)



)

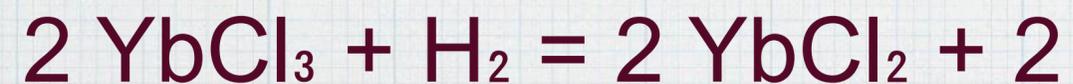
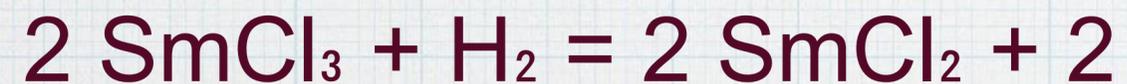
Растворы трихлоридов имеют $\text{pH} = 1 - 2$

Хлориды

Химические свойства трихлоридов:



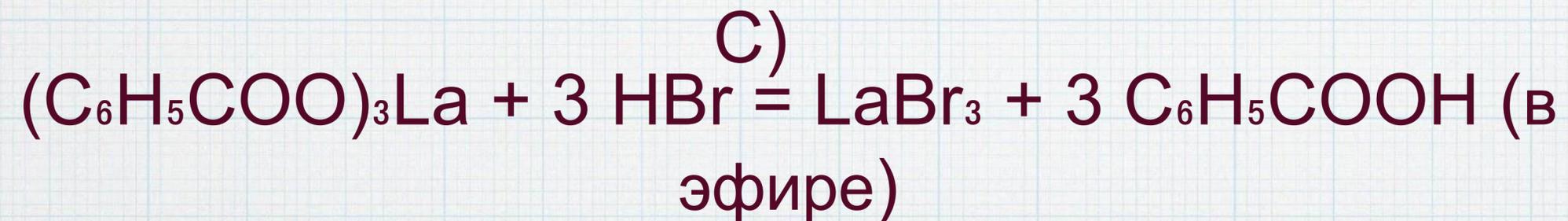
Дихлориды лантаноидов получают взаимодействием трихлорида с восстановителями:



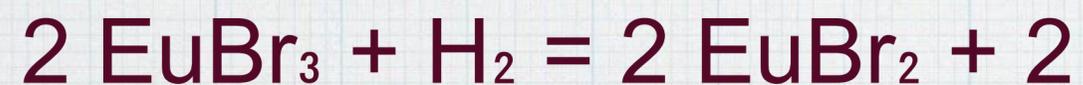
Бромиды

Бромиды лантаноидов - это растворимые в воде соединения, устойчивы на воздухе, гигроскопичны.

Получение:



Возможно восстановление трибромидов до дибромидов:



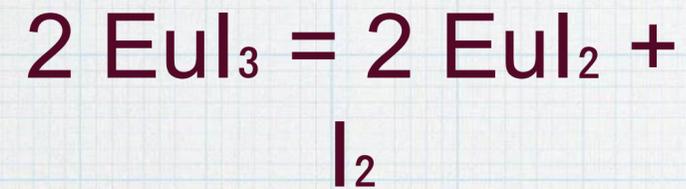
HCl

Дибромиды устойчивы в отсутствии влаги и окислителей

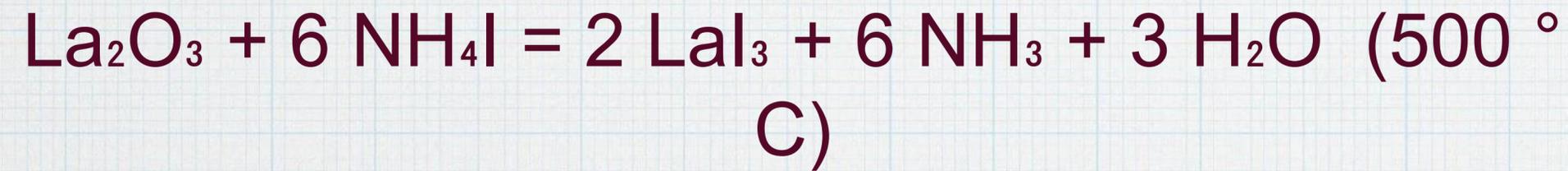


Иодиды

Растворимы в воде, гигроскопичны, но трииодид европия и прометия были получены чуть позже из-за их высокой неустойчивости.



Получают из оксидов:

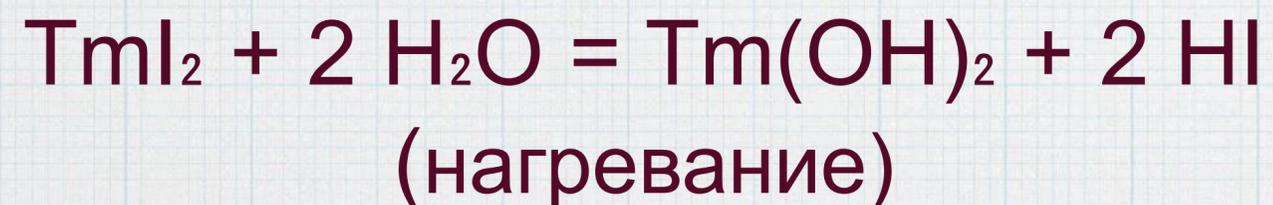
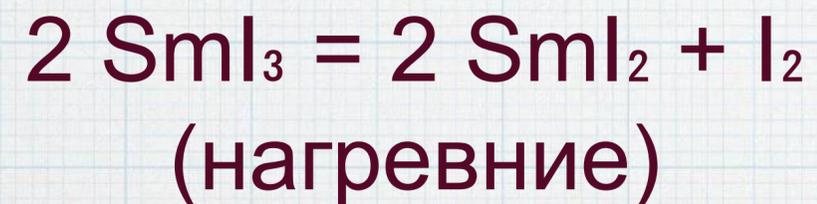
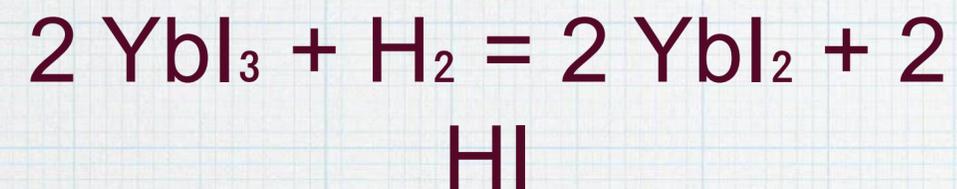


Эти реакции приводят к образованию малого выхода, поэтому более выгоден следующий метод:



Иодиды

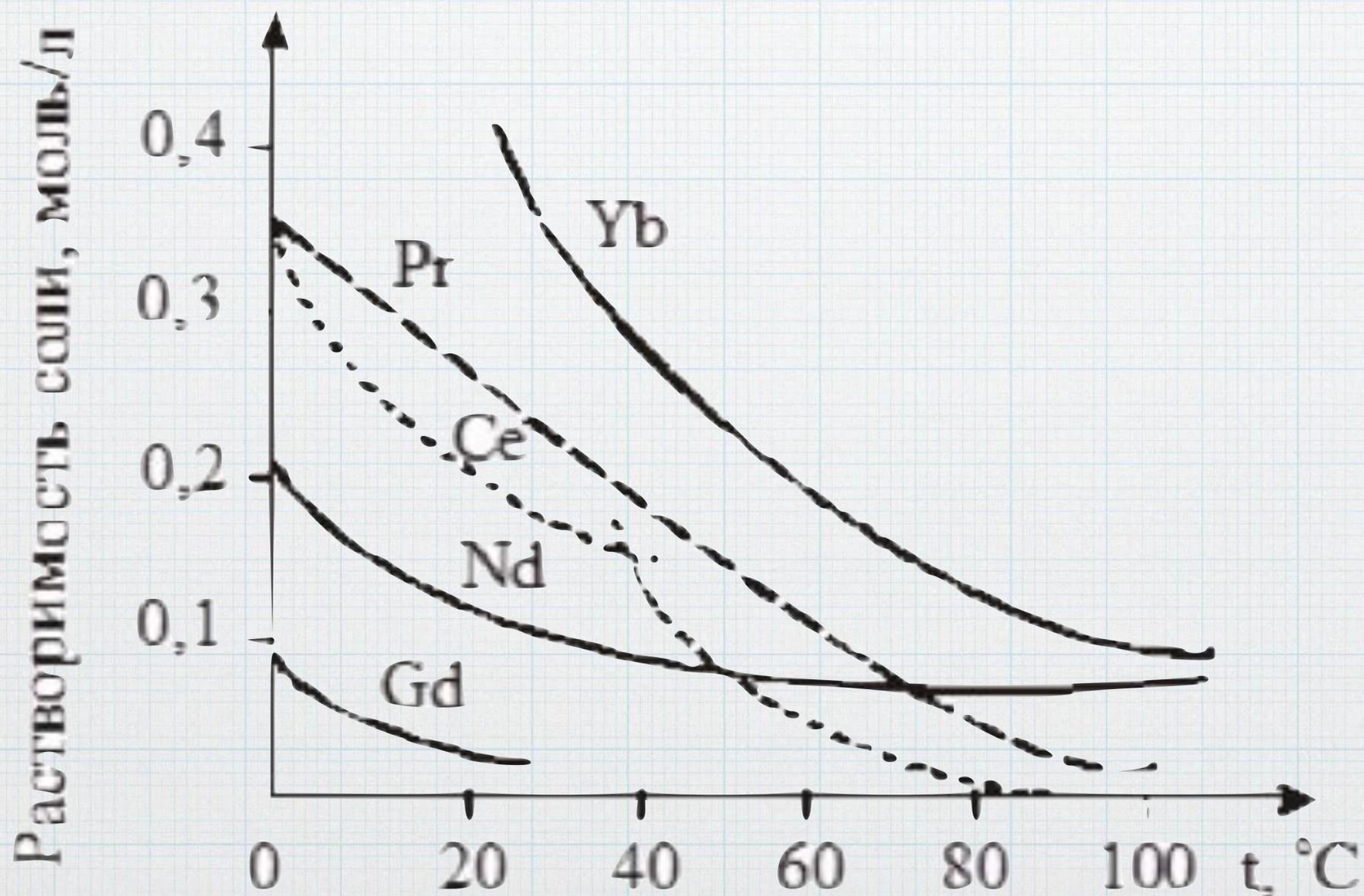
Восстанавливаются до дибромидов:



Сульфаты

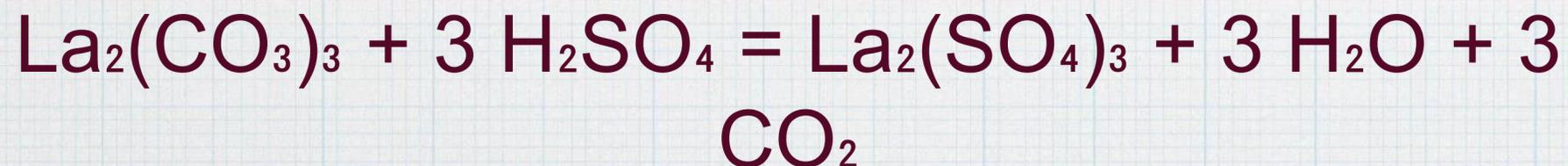
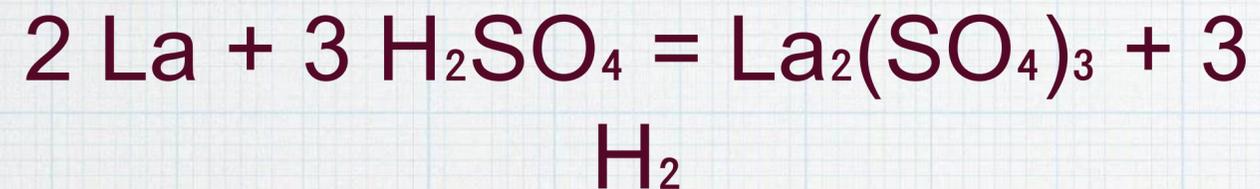
Сульфаты растворимы в воде, склонны к образованию пересыщенных растворов, имеют аномальную зависимость растворимости от температуры.

Зависимость растворимости сульфатов РЗЭ от температуры



Сульфаты

Получают действием разбавленной серной кислоты на металлический лантаноид, соли, оксиды и гидроксиды:



Образуют кристаллогидраты, где число молекул воды равно от 4 до 16



)



)

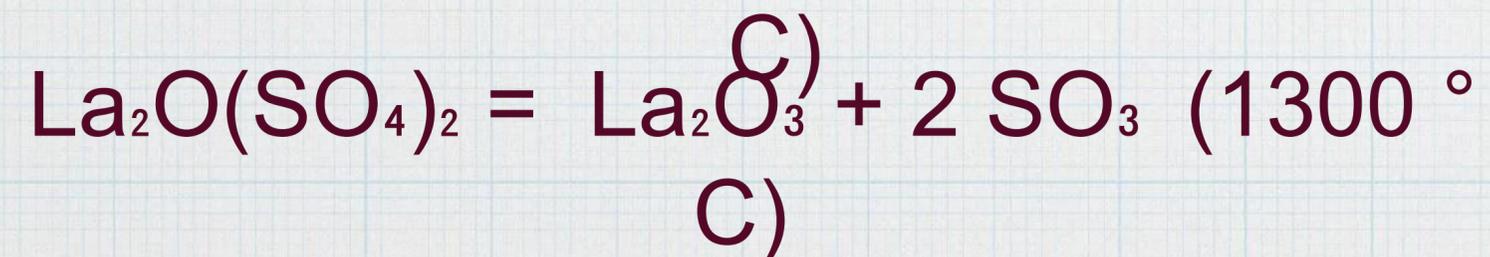
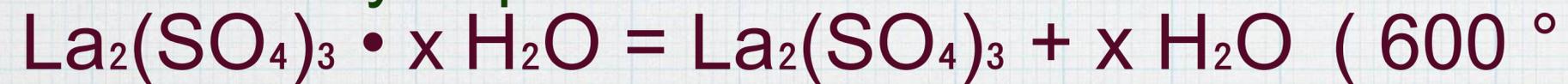
Сульфаты



Применение сульфата церия (IV) ограничено кислыми растворами. Его растворы имеют интенсивно-желтый цвет и окончание титрования можно обнаружить без индикатора.

Химические свойства

сульфатов:



Сульфаты



3

Сульфаты лантаноидов и сульфаты однозарядных металлов образуют двойные соли:

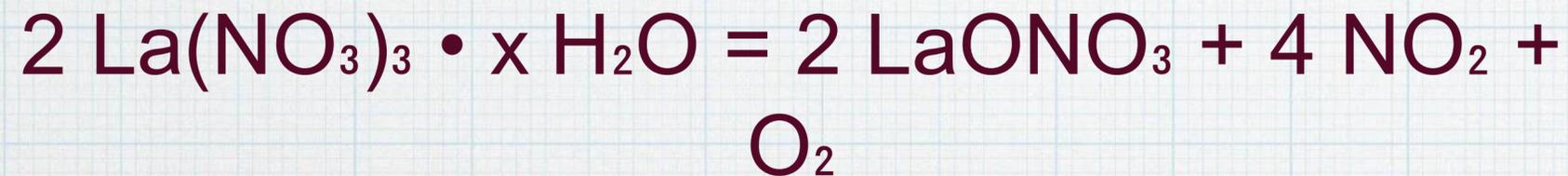


Растворимость таких солей очень мала.

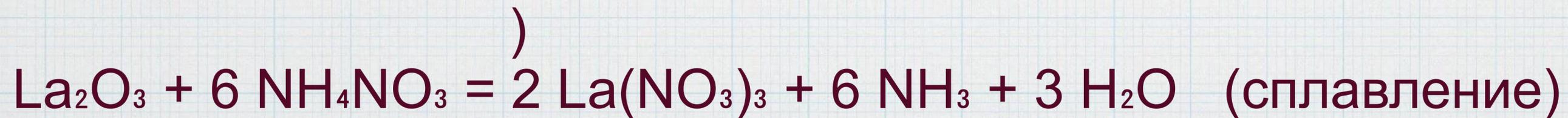
Нитраты

Хорошо растворимы в воде, гигроскопичны, образуют кристаллогидраты с 4, 5 и 6 молекулами воды.

Кристаллогидрат гидролизуется собственной водой.

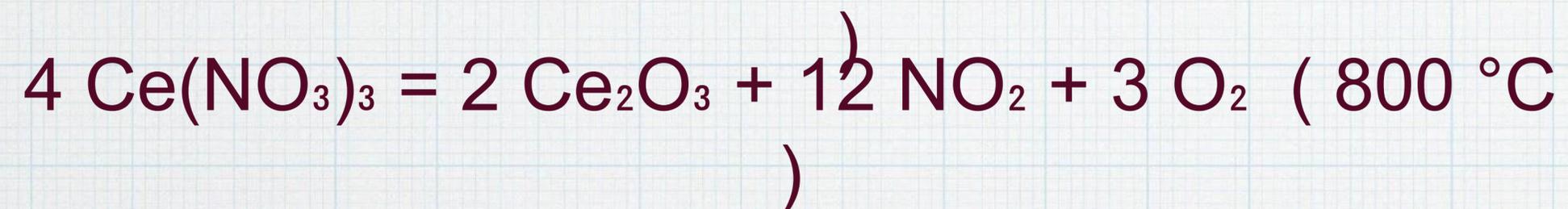
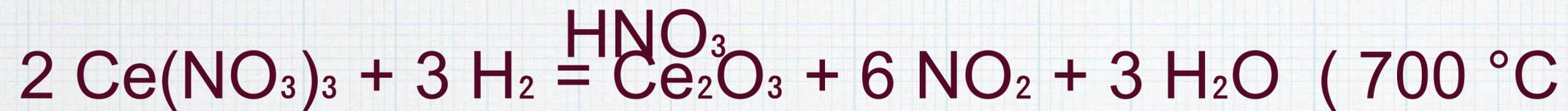


Получение:

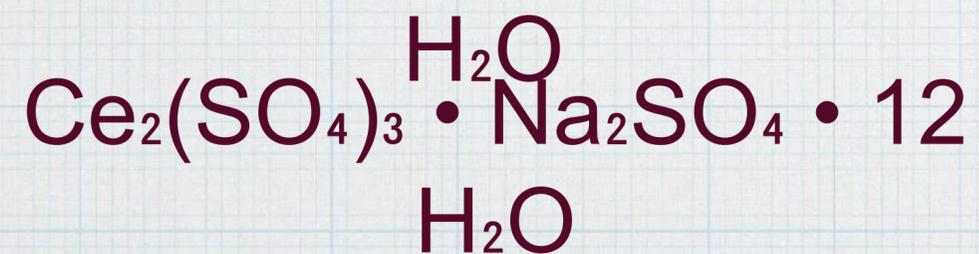


Нитраты

Химические свойства:



Образование двойных солей:



Источники информации

1. Браун Д., Галогениды лантаноидов и актиноидов. Перев. с англ. под ред. И. В. Тананаева, М. Атомиздат, 1972, 272 стр
2. Статья «Атомная энергия» ОАО «ГНЦ НИИАР» [ссылка](#)
3. www.issp.ac.ru
4. www.chem.ru
5. wikipedia.org
6. Общая и неорганическая химия. Учеб. для вузов. — 4-е изд., испр. — М.: Высш. шк., Изд. «Академия», 2001. — 743 стр.
7. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. Пер. с англ. - М.: Мир, 1969. - 224 стр
8. Любимов И. М. "Редкие элементы" М.: Просвещение, 1977г.
9. Лидин Р.А. и др. Химические свойства неорганических веществ: Учеб. пособие для вузов. — 3-е изд., испр. — М.: Химия, 2000г.
10. www.portal.tpu.ru
11. www.cyberleninka.ru
12. www.stud.wiki.ru