Галогениды, нитраты и сульфаты лантаноидов

Выполнил Герасимов Даниил Романович

Галогениды

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 гало-генидов, 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	- LaF_3 -	- CeF_3 CeF_4	- PrF_3 PrF_4	- NdF_3 -	- PmF_3 -	SmF_2 SmF_3 -	EuF_2 EuF_3 -
Хлориды	- $LaCl_3$	- $CeCl_3$	- $PrCl_3$	$NdCl_2$ $NdCl_3$	- $PmCl_3$	$SmCl_2$ $SmCl_3$	$EuCl_2$ $EuCl_3$
Бромиды	- $LaBr_3$	- $CeBr_3$	- $PrBr_3$	- $NdBr_3$	- $PmBr_3$	SmBr $SmBr_3$	EuBr $EuBr_3$
Иодиды	LaI_2 LaI_3	CeI_2 CeI_3	PrI_2 PrI_3	NdI_2 NdI_3	PmI_2 PmI_3	SmI_2 SmI_3	EuI_2 EuI_3

Элемент	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Фториды	- GdF_3 -	- TbF_3 TbF_4	- DyF_3 -	- HoF_3 -	- ErF_3 -	TmF_2 TmF_3 -	YbF_2 YbF_3 -	- LuF_3 -
Хлориды	- $GdCl_3$	- $TbCl_3$	$DyCl_2$ $DyCl_3$	- $HoCl_3$	- $ErCl_3$	$TmCl_2$ $TmCl_3$	$YbCl_2$ $YbCl_3$	- $LuCl_3$
Бромиды	- $GdBr_3$	- $TbBr_3$	- $DyBr_3$	- $HoBr_3$	- $ErBr_3$	$TmBr_2$ $TmBr_3$	$YbBr_2$ $YbBr_3$	- $LuBr_3$
Иодиды	GdI_2 GdI_3	- TbI_3	- DyI_3	- HoI_3	- ErI_3	TmI_2 TmI_3	YbI_2 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:

$$2\ LnF_3 + 3\ H_2O\ (пар) = Ln_2O_3 + 6\ HF$$

Ионные связи Ln-F объяснются 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.

$4\ SmF_3 + C = 4\ SmF_2 + CF_4$ (2000 °C)

$2\ SmF_3 + Sm = 3\ SmF_2$ (1800 °C)

$2\ EuF_3 + H_2 = 2\ EuF_2 + 2\ HF$ (1300-1400 °C)

В случае остальных трифторидов, восстановление идет до элементарного лантаноида.

$2\ DyF_3 + 3\ Ca = 3\ CaF_2 + 2\ Dy_{99\%}$ (1500 °C)

Также тритфториды можно получить при обработке оксидов фтороводородом при 600 °C или спеканием с дифторидом аммония при 300 °C

$Э_2O_3 + 6\ HF = 2\ ЭF_3 + 3\ H_2O$

$Э_2O_3 + 6\ NH_4HF_2 = 2\ ЭF_3 + 6\ NH_4F + 3\ H_2O$

Фториды

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

$LaF_3 + 3\ NaOH_{(конц)} = La(OH)_3 + 3\ NaF$

Получают трифториды саждением солей лантаноидов плавиковой кислотой:

$Ce(NO_3)_3 + 3\ HF = CeF_3 + 3\ HNO_3$

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

$CeF_3 \cdot x\ H_2O = CeOF + 2\ HF + (x-1)\ H_2O$ (800-1000 °C)

$CeF_3 \cdot x\ H_2O = CeF_3 + x\ H_2O$ (250 °C, вакуум)

Фториды

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

$4\ PrF + XeF_4 = 4\ PrF_4 + Xe$

$TbO_2 + 4\ HF = TbF_4 + 2\ H_2O$

При сплавлении образуются довольно устойчивые соединения:

$CeF_4 + 2\ KF = K_2CeF_6$ сплавление

Фториды

Достаточно легко разлагаются на трифториды:

$2\ CeF_4 + H_2 = 2\ CeF_3 + 2\ HF$ (300 °C)

$2\ TbF_4 = 2\ TbF_3 + F_2$ (400 °C)

Хлориды

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

Получают действием соляной кислоты на гидроксиды или карбонаты:

$$2\ Ce(OH)_4 + 8\ HCl = 2\ CeCl_3 + Cl_2 + 8\ H_2O$$

$$La_2(CO_3)_3 + 6\ HCl = 2\ LaCl_3 + 3\ H_2O + 3\ CO_2$$

$$Sc(OH)_3 + 3\ HCl = ScCl_3 + 3H_2O$$

Возможно получение из оксидов:

$$La_2O_3 + CCl_4 = 4\ LaCl_3 + 3\ CO_2 \quad (500\ °C)$$

$$La_2O_3 + 3\ C + Cl_2 = 2\ LaCl_3 + 3\ CO_2$$

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

Хлориды

$La_2O_3 + 6\ NH_4Cl = 2\ LaCl_3 + 6\ NH_3 + 3\ H_2O$ (нагревание)

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

$LaCl_3 \cdot x\ H_2O = LaOCl + 2\ HCl + (x-1)\ H_2O$ (400 °C)

$LaCl_3 \cdot x\ H_2O = LaCl_3 + x\ H_2O$ (240 °C, ток HCl в присутствии NH_4Cl)

Растворы трихлоридов имеют pH = 1 - 2

Хлориды

Химические свойства трихлоридов:

$LaCl_3 + 3\ NaOH = La(OH)_3 + 3\ NaCl$

$2\ LaCl_3 = 2\ La$ (катод) $+ 3\ Cl_2$ (анод)

Дихлориды лантаноидов получают взаимодействием трихлорида с восстановителями:

$2\ SmCl_3 + H_2 = 2\ SmCl_2 + 2\ HCl$

$2\ YbCl_3 + H_2 = 2\ YbCl_2 + 2\ HCl$

Бромиды

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

Получение:

$La_2(CO_3)_3 + 6\ HBr = 2\ LaBr_3 + 3\ H_2O + 3\ CO_2$ (700 ° C)

$(C_6H_5COO)_3La + 3\ HBr = LaBr_3 + 3\ C_6H_5COOH$ (в эфире)

Возможно восстановление трибромидов до дибромидов:

$2\ EuBr_3 + H_2 = 2\ EuBr_2 + 2\ HCl$

Дибромиды устойчивы в отсутствии влаги и окислителей

$EuBr_2 + Ba = Sm + BaBr_2$

Иодиды

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

$2\ EuI_3 = 2\ EuI_2 + I_2$

Получают из оксидов:

$La_2O_3 + 2\ AlI_3 = 2\ LaI_3 + Al_2O_3$ (500 °C)

$La_2O_3 + 6\ NH_4I = 2\ LaI_3 + 6\ NH_3 + 3\ H_2O$ (500 °C)

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

$LaCl_3 + 3\ HI = LaI_3 + 3\ HCl$

Но $2\ EuCl_3 + 4\ HI = 2\ EuI_2 + 4\ HCl + Cl_2$

Иодиды

Восстанавливаются до дибромидов:

$2\ YbI_3 + H_2 = 2\ YbI_2 + 2\ HI$

$2\ SmI_3 = 2\ SmI_2 + I_2$ (нагревние)

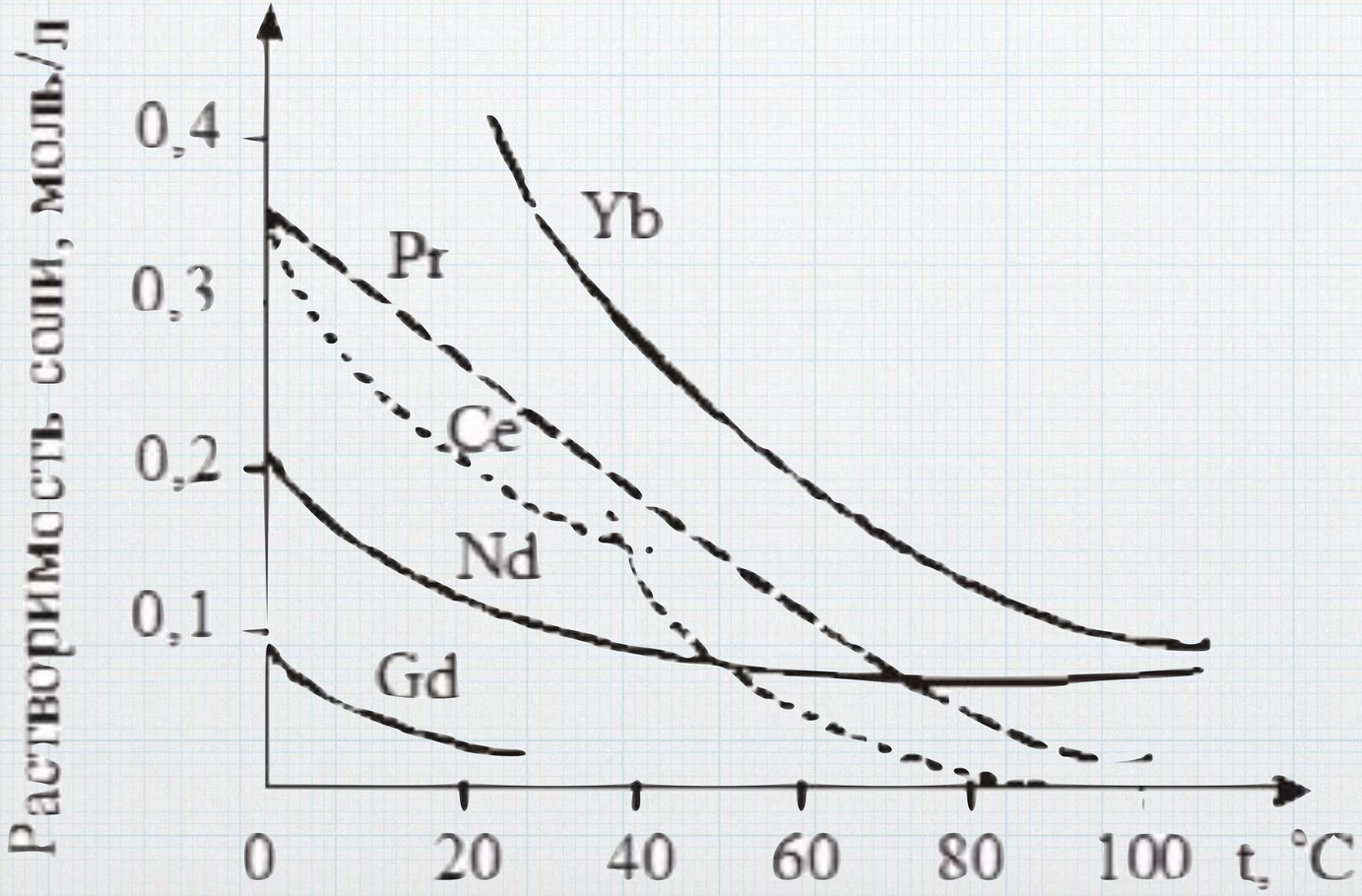
$2\ TmI_3 + Tm = 3\ TmI_2$ (500 °C)

$TmI_2 + 2\ H_2O = Tm(OH)_2 + 2\ HI$ (нагревание)

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 металличесткий лантаноид, соли, оксиды и гидроксиды:

$$2\ La + 3\ H_2SO_4 = La_2(SO_4)_3 + 3\ H_2$$

$$2\ La(NO_3)_3 + 3\ H_2SO_4 = La_2(SO_4)_3 + 6\ HNO_3$$

$$La_2O_3 + 3\ H_2SO_4 = La_2(SO_4)_3 + 3\ H_2O$$

$$2\ La(OH)_3 + 3\ H_2SO_4 = La_2(SO_4)_3 + 6\ H_2O$$

$$La_2(CO_3)_3 + 3\ H_2SO_4 = La_2(SO_4)_3 + 3\ H_2O + 3\ CO_2$$

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

$La_2(SO_4)_3 \cdot x\ H_2O$ (x = 6, 8, 9, 16)

$Ce_2(SO_4)_3 \cdot x\ H_2O$ (x = 4, 8, 12)

Сульфаты

$Ce(OH)_4 + 2\ H_2SO_4$ конц $= Ce(SO_4)_2 + 4\ H_2O$

$CeO_2 + 2\ H_2SO_4$ конц $= Ce(SO_4)_2 + 2\ H_2O$

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

Химические свойства сульфатов:

$La_2(SO_4)_3 \cdot x\ H_2O = La_2(SO_4)_3 + x\ H_2O$ (600 ° C)

$La_2(SO_4)_3 = La_2O(SO_4)_2 + SO_3$ (1000 ° C)

$La_2O(SO_4)_2 = La_2O_3 + 2\ SO_3$ (1300 ° C)

Сульфаты

$2\ La_2(SO_4)_3 + 2\ H_2O$ пар $= 4\ La(OH)SO_4 + 2\ SO_2 + O_2$ (600 ° C)

$La_2(SO_4)_3 + 6\ NaOH = 2\ La(OH)_3 + 6\ Na_2SO_4$

$La_2(SO_4)_3 + 3\ H_2SO_4$ конц $= 2\ La(HSO_4)_3$

Сульфаты лантаноидов и сульфаты однозарядных металлов образуют двойные соли:

$x\ Ln_2(SO_4)_3 \bullet y\ Me_2SO_4$ x : y = 1 : 1; 1 : 5; 2 : 3.

Растворимость таких солей очень мала.

Нитраты

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

$La(NO_3)_3 \cdot x\,H_2O = La(OH)_2NO_3$ (500 °C) $= LaONO_3$ (1000 °C)

$2\,La(NO_3)_3 \cdot x\,H_2O = 2\,LaONO_3 + 4\,NO_2 + O_2$

Получение:

$8\,La + 30\,HNO_3 = 8\,La(NO_3)_3 + 3\,NH_4NO_3 + 9\,H_2O$

$La_2O_3 + 6\,HNO_3 = 2\,La(NO_3)_3 + 3\,H_2O$

$La + 6\,NO_2 = La(NO_3)_3 + 3\,NO$ (150 °C)

$La_2O_3 + 6\,NH_4NO_3 = 2\,La(NO_3)_3 + 6\,NH_3 + 3\,H_2O$ (сплавление)

$LaN + 3\,HNO_3 = La(NO_3)_3 + NH_3$

Нитраты

Химические свойства:

$2\ Ce(NO_3)_3 + 3\ H_2SO_4 = Ce_2(SO_4)_3 + 6\ HNO_3$

$2\ Ce(NO_3)_3 + 3\ H_2 = Ce_2O_3 + 6\ NO_2 + 3\ H_2O$ (700 °C)

$2\ Ce(NO_3)_3 + K_2CO_3 = Ce_2(CO_3)_3 + 6\ KNO_3$ (700 °C)

$4\ Ce(NO_3)_3 = 2\ Ce_2O_3 + 12\ NO_2 + 3\ O_2$ (800 °C)

Образование двойных солей:

$2\ La(NO_3)_3 \cdot 3\ Mg(NO_3)_2 \cdot 24\ H_2O$

$La(NO_3)_3 \cdot 2\ NaNO_3 \cdot 4\ H_2O$

$Ce_2(SO_4)_3 \cdot Na_2SO_4 \cdot 12\ H_2O$

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