

Д.Н. Сергеев, В.Б. Моталов, М.Ф. Бутман, Д.А. Иванов, А.М. Дунаев, Л.С. Кудин

# СОСТАВ ПАРА ПРИ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИИ И РАЗЛОЖЕНИИ ГАЛОГЕНИДОВ САМАРИЯ, ЕВРОПИЯ И ИТТЕРБИЯ\*

(Ивановский государственный химико-технологический университет)  
e-mail: butman@isuct.ru

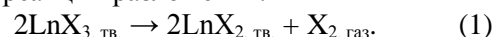
*Представлен обзор исследований состава паровой фазы ди- и тригалогенидов Sm, Eu и Yb. Многие из этих соединений термически неустойчивы, что приводит к инконгруэнтному испарению и сложному составу пара. В рамках метода высокотемпературной масс-спектрометрии предложены подходы к расшифровке масс-спектров, основанные на совместном анализе функций эффективности ионизации, температурных и временных зависимостей ионных токов в режимах ионизации электронами и термоионной эмиссии, которые позволяют устанавливать молекулярный и ионный состав пара на разных стадиях испарения.*

**Ключевые слова:** галогениды лантаноидов, состав пара, термическая неустойчивость, масс-спектрометрия

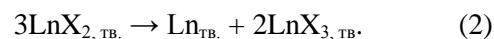
## ВВЕДЕНИЕ

Интерес исследователей к галогенидам лантаноидов обусловлен, в первую очередь, их широким практическим использованием. Среди наиболее важных областей применения можно выделить технологии переработки ядерного топлива [1] и создание оптических устройств (источники света, сцинтилляторы и др.) [2, 3]. Для моделирования и оптимизации технологических процессов с участием этих соединений необходима всесторонняя информация о физико-химических свойствах индивидуальных веществ в конденсированном и газообразном состоянии. В частности, для высокотемпературных процессов первостепенное значение имеет информация о закономерностях испарения и составе паровой фазы галогенидов лантаноидов, а также о термодинамических свойствах газообразных компонентов. Обзоры по термодинамике испарения тригалогенидов лантаноидов выполнялись Маерсом и Грейвзом [4] (1977), Кенингсом и Ковачем [5] (2003), Опперманом и Шмидтом [6] (2005). К настоящему времени установлено [7–9], что насыщенный пар состоит, в основном, из мономерных молекул  $\text{LnX}_3$  с небольшой долей димерных  $\text{Ln}_2\text{X}_6$  (до 0.1) и, в ряде случаев, более сложных олигомерных (менее 0.001) молекул.

Однако в случае тригалогенидов Sm, Eu и Yb данные ограничены и ненадежны. Дело в том, что указанные лантаноиды могут проявлять в соединениях различную степень окисления (2 или 3); при этом устойчивость той или иной формы зависит от температуры. Как следствие, при нагревании тригалогенидов Sm, Eu и Yb возможно протекание реакции разложения:



В результате состав как конденсированной, так и паровой фаз оказывается сложным и меняющимся со временем и температурой. Сложный состав пара наблюдается и в случае дигалогенидов Sm, Eu и Yb, которые при высокой температуре могут подвергаться диспропорционированию:



Заметим, что здесь реакции (1) и (2) обозначают только направленность процессов разложения тригалогенидов и диспропорционирования дигалогенидов, которые на практике могут протекать с образованием промежуточных соединений  $\text{LnX}_n$  ( $2 < n < 3$ ). Большинство авторов, изучавших процессы испарения  $\text{LnX}_2$  и  $\text{LnX}_3$ , не уделяли должного внимания влиянию реакций (1) и (2) на состав пара. Однако, пренебрежение этими реакциями может приводить к погрешностям полу-

\* Обзорная статья

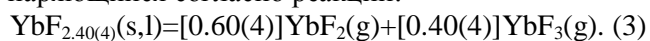
чаемых из эксперимента термодинамических данных. В связи с этим, результаты ранее проведенных исследований галогенидов Sm, Eu, и Yb подлежат критическому анализу с целью выявления признаков протекания реакций (1) и (2) и сопоставления информации из разных источников о составе пара для каждого конкретного соединения.

В настоящей статье обобщаются результаты исследований испарения ди- и тригалогенидов Sm, Eu и Yb и на примере бромидов предлагаются комбинированные подходы к расшифровке масс-спектров в случае сложного состава пара.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ИНТЕРПРЕТАЦИИ МАСС-СПЕКТРОВ РАНИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Протекание реакций (1) и (2) должно приводить к инконгруэнтному испарению и сложному составу пара, который может включать молекулы  $\text{LnX}_3$ ,  $\text{LnX}_2$ ,  $\text{LnX}$  и  $\text{X}_2$ , атомы Ln и X, а также комплексные молекулы и ионы.

**Дигалогениды.** В случае исследования дигалогенидов Sm, Eu и Yb инконгруэнтное испарение было однозначно установлено только для  $\text{YbF}_2$  в работе [10], в которой применялись масс-спектрометрический, рентгеновский и элементный методы анализа. На начальной стадии испарения из молибденовой ячейки в масс-спектре ионизации электронами (ИЭ) ( $\text{YbF}_{2+x}$ , табл. 1) доминируют атомарные ионы  $\text{Yb}^+$  и пар обогащен иттербием. При изотермической выдержке ( $T = 1653 \text{ K}$ ) в течение 34 ч испарение приобретает конгруэнтный характер. С помощью рентгенографического анализа установлен состав  $\text{YbF}_{2.40(4)}$ , конгруэнтно испаряющийся согласно реакции:



В масс-спектре при этом преобладают ионы  $\text{YbF}_2^+$  ( $\text{YbF}_{2.4}$ , табл. 1). Низкое значение энергии появления иона  $\text{YbF}_2^+$  ( $10.6 \pm 2.4 \text{ эВ}$ ) и наличие на кривой эффективности ионизации (КЭИ) этого иона второго потенциала, соответствующего  $15 \pm 5 \text{ эВ}$ , свидетельствует о его образовании из молекул  $\text{YbF}_2$  и  $\text{YbF}_3$  соответственно. Измеренные на стадии конгруэнтного испарения энергии появления ионов  $10.0 \pm 5$  и  $23 \pm 5 \text{ эВ}$  ( $\text{Yb}^+$ ) и  $10.8 \pm 2.5$  ( $\text{YbF}_2^+$ ) интерпретированы авторами как аргумент в пользу отсутствия в паре  $\text{Yb}(\text{g})$  и  $\text{YbF}(\text{g})$ . Позднее эта интерпретация состава пара была распространена на дифторид самария, который масс-спектрометрически не изучался, но, как было установлено в [11], разлагается до конгруэнтно испаряющегося состава  $\text{SmF}_{2.4}$ , аналогичного системе Yb-F. Следует отметить, что КЭИ, приведенные в [10], весьма низкого качества и не позволяют определить энергии появления с точностью, достаточной для однозначной интерпретации масс-спектра.

В других масс-спектрометрических работах для  $\text{EuF}_2$  [12],  $\text{EuCl}_2$  [13–18],  $\text{EuBr}_2$  [16, 17, 19],  $\text{EuI}_2$  [20],  $\text{YbCl}_2$  [14, 18, 21],  $\text{SmI}_2$  [22, 23–25] и  $\text{SmCl}_2$  [14, 18] предполагалось, что данные соединения испаряются конгруэнтно в форме молекул  $\text{LnX}_2$ . В масс-спектрах ИЭ (табл. 1) наибольшую интенсивность имеет ионный ток  $\text{LnX}^+$ . Ионы типа  $\text{Ln}_2\text{X}_3^+$ , зарегистрированные в [17], указывают на присутствие в парах в небольших количествах димерных молекул  $\text{Ln}_2\text{X}_4$ .

Вместе с тем, в ряде работ, рассматриваемых ниже, сообщается о регистрации молекул  $\text{LnX}_3$ . В частности, Червонным [18] проведено масс-спектрометрическое исследование процесса испарения дихлоридов самария, европия и иттербия (молибденовая ячейка). Масс-спектры ИЭ при исследовании  $\text{SmCl}_2$  и  $\text{YbCl}_2$  содержали, кроме ионов  $\text{Ln}^+$ ,  $\text{LnCl}^+$ ,  $\text{LnCl}_2^+$ , также ионы  $\text{LnCl}_3^+$  и  $\text{Ln}_2\text{Cl}_5^+$ , что указывало на наличие в парах молекул  $\text{LnCl}_3$  и  $\text{Ln}_2\text{Cl}_6$ . Этот факт объясняется [18] наличием в исследуемом препарате легколетучих примесей трихлоридов (в количестве около 2 мол. %). Продолжительное прокалывание образцов в вакууме приводило к исчезновению ионов  $\text{LnCl}_3^+$  и  $\text{Ln}_2\text{Cl}_5^+$  в масс-спектре, что, по мнению автора, свидетельствует об улетучивании трихлоридов и получении практически 100%-ных дихлоридов самария и иттербия в конденсированной фазе. В случае дихлорида европия молекулы  $\text{EuCl}_3$  обнаружены не были. Для установления молекулярных предшественников ионов автор, в первую очередь, руководствовался подобием масс-спектров молекул  $\text{EuCl}_2$ ,  $\text{SmCl}_2$  и  $\text{YbCl}_2$ .

В исследовании Хасаншина с соавт. [26] для  $\text{SmCl}_2$  (молибденовая ячейка) в масс-спектре ИЭ зарегистрированы ионы  $\text{Sm}^+$ ,  $\text{SmCl}^+$ ,  $\text{SmCl}_2^+$  и  $\text{SmCl}_3^+$ . Определенные энергии появления (табл. 1) свидетельствуют об образовании этих ионов из молекул  $\text{SmCl}_2$ . Молекулярными предшественниками  $\text{SmCl}_3^+$  являются молекулы  $\text{SmCl}_3$ , что, по мнению авторов, указывает на содержание в исследуемом препарате трихлорида самария. Этот вывод получил подтверждение при исследовании дихлорида самария в режиме термоионной эмиссии (ТЭ), в котором были зарегистрированы ионы  $(\text{SmCl}_2)\text{Cl}^-$ ,  $(\text{SmCl}_3)\text{Cl}^-$ ,  $(\text{SmCl}_3)_2\text{Cl}^-$  с соотношением  $I[(\text{SmCl}_3)\text{Cl}^-]/I[(\text{SmCl}_2)\text{Cl}^-] = 47.6$  при  $T = 1193 \text{ K}$ . Данные кластерные ионы рассматриваются как продукты взаимодействия, соответственно, одной или двух молекул ди- или трихлорида самария с ионами хлора в поверхностном слое. Согласно проведенной оценке, в парах над исследуемым образцом содержание молекул  $\text{SmCl}_3$  не превышает 6%. Заметим, что в экспериментах [26], независимо от их продолжительности, содержание в па-

ре  $\text{SmCl}_3$  оставалось практически постоянным в отличие от вышеупомянутых результатов работы [18]. Возможной причиной образования трихлорида самария в работе [26] предполагается остаточная влага, удаленная не полностью при пред-

варительном обезвоживании препарата путем прогрева в вакууме. Согласно [27, 28] дихлорид самария реагирует с водой по реакции:



Таблица 1

Масс-спектры ИЭ  $\text{SmX}_2$ ,  $\text{EuX}_2$  и  $\text{YbX}_2$  и энергии появления ионов (даны в скобках, эВ)  
Table 1. EI mass spectra of  $\text{SmX}_2$ ,  $\text{EuX}_2$ , and  $\text{YbX}_2$  and ion appearance energies (in parentheses, eV)

$\text{LnX}_2$	$T, \text{K}$	$E_{\text{и}}, \text{эВ}$	$\text{Ln}^+$	$\text{LnX}^+$	$\text{LnX}_2^+$	Ссылка
$\text{YbF}_{2+x}$	1667	45	100 ( $8.8 \pm 2.5$ )	66 ( $8.5 \pm 1.7$ )	35 ( $11.4 \pm 2.2$ )	[10] <sup>a</sup>
$\text{YbF}_{2.4}$	1735	45	26 ( $10.0 \pm 5.0$ )	56 ( $10.8 \pm 2.5$ )	100 ( $10.6 \pm 2.4$ )	[10]
$\text{SmCl}_2$	1130	25	40.0	100	10.0	[18]
	1173	30	36.5 ( $14.85 \pm 0.06$ )	100 ( $10.22 \pm 0.05$ )	9.8 ( $8.90 \pm 0.05$ )	[14]
$\text{EuCl}_2$	1108	50	35.0 ( $15.7 \pm 0.5$ )	100 ( $10.5 \pm 0.5$ )	13.4 ( $9.3 \pm 0.5$ )	[26] <sup>б</sup>
	1218	50	46.0 ( $15.0 \pm 0.5$ )	100 ( $10.3 \pm 0.5$ )	11.8 ( $10.5 \pm 0.5$ )	[15]
	1352	—	46	100	12	[13]
	1164	50	27.8 ( $15.0 \pm 0.5$ )	100 ( $10.7 \pm 0.5$ )	19.5 ( $9.8 \pm 0.5$ )	[30] <sup>б</sup>
	1325	50	50 ( $\sim 7, \sim 16$ )	100 ( $10.9 \pm 0.5$ )	18 ( $9.6 \pm 0.5$ )	[31]
	1170	35	37	100	12.0	[18]
	1163	25	29.8 ( $14.85 \pm 0.06$ )	100 ( $10.24 \pm 0.05$ )	10.2 ( $8.91 \pm 0.05$ )	[14]
	1173	35	36	100	22.7	[17] <sup>г</sup>
	1342	30	32.0 ( $15.05 \pm 0.26$ )	100 ( $10.70 \pm 0.21$ )	33.0 ( $9.73 \pm 0.21$ )	[21]
	1280	30	30.6 ( $15.0 \pm 0.5$ )	100 ( $10.5 \pm 0.5$ )	31.9 ( $9.0 \pm 0.5$ )	[29] <sup>б</sup>
$\text{EuBr}_2$	1260	35	40.0	100	26.0	[18]
	1273	30	37.2 ( $14.90 \pm 0.04$ )	100 ( $10.56 \pm 0.04$ )	28.4 ( $8.85 \pm 0.06$ )	[14]
	1212	35	42	100	18	[17] <sup>г</sup>
	—	—	50	100	15	[19]
$\text{SmI}_2$	1100	—	—	(10.4)	—	[22]
			19 ( $13.1 \pm 0.2$ )	100 ( $9.8 \pm 0.2$ )	58 ( $9.0 \pm 0.2$ )	
$\text{EuI}_2$	1300	30	34 ( $12.45 \pm 0.2$ )	100 ( $9.90 \pm 0.2$ )	81 ( $8.85 \pm 0.2$ )	[20]

Примечание: а) состав  $\text{YbF}_{2+x}$ , где  $0 < x < 0.4$ ; б) зарегистрированы ионы  $\text{LnCl}_3^+$  с относительной интенсивностью ионного тока  $< 1$ ; в) зарегистрированы ионы  $\text{Eu}_2\text{Cl}_3^+$  с относительной интенсивностью ионного тока 0.11; г) зарегистрированы ионы  $\text{Eu}_2\text{Cl}_3^+$  и  $\text{Eu}_2\text{Br}_3^+$  с относительной интенсивностью 0.16 и 0.015

Note: а) composition of  $\text{YbF}_{2+x}$ , where  $0 < x < 0.4$ ; б) The  $\text{LnCl}_3^+$  ions are registered with the relative intensity of the ion current of  $< 1$ ; в) The  $\text{Eu}_2\text{Cl}_3^+$  ions are registered with the relative intensity of 0.11; г) The  $\text{Eu}_2\text{Cl}_3^+$  and  $\text{Eu}_2\text{Br}_3^+$  ions are registered with the relative intensity of 0.16 and 0.015

Один из продуктов этой реакции — оксид самария, в виду низкой летучести, не может быть обнаружен. Тем не менее, в режиме ТЭ, чувствительность которого на 4-5 порядков выше, были зарегистрированы ионы  $\text{SmO}^+$ . По мнению авторов [26], имеющаяся информация является недостаточной для того, чтобы однозначно утверждать, что именно реакция (4) приводит к образованию

трихлорида самария. В то же время авторы исключают и возможность протекания реакции диспропорционирования (2) в виду отсутствия низкоэнергетического участка на КЭИ  $\text{Sm}^+$ , отвечающего процессу прямой ионизации атомов самария.

При исследовании  $\text{YbCl}_2$  (молибденовая ячейка) Кудин с соавторами [29] получал исследуемый препарат путем термического разложения