

УДК 546.654/669'39'16

ХИМИЯ

Л. П. РЕШЕТНИКОВА, И. Б. ШАЙМУРАДОВ, В. А. ЕФРЕМОВ,
академик А. В. НОВОСЕЛОВА

ИЗУЧЕНИЕ ДВОЙНЫХ ФТОРИДОВ СОСТАВА
 Cs_3LnF_6 ($Ln = La, Pr, Nd, Sm — Lu, Y$)

В настоящей работе приведены результаты исследования двойных фторидов Cs_3LnF_6 , выполненные нами методами дифференциального-термического, рентгенофазового (фокусирующая камера — монохроматор, CuK_{α} -излучение) анализов и и.-к. спектроскопии. Исходными веществами для получения образцов служили фторид цезия и трифториды р.э., синтезированные нами по ранее⁽¹⁾ использованной методике для получения NoF_3 . Рентгенофазовый анализ показал, что значения межплоскостных расстояний на рентгенограммах полученных нами LnF_3 совпали с данными, имеющимися в литературе⁽²⁻⁵⁾. Образцы готовились двумя способами: 1) взаимодействием стехиометрических количеств исходных компонентов в твердой фазе и 2) в расплаве. Полученные двойные фториды имели состав Cs_3LnF_6 . Твердофазный синтез проводился при 450–500° С в герметических завинчивающихся никелевых сосудиках, которые для предотвращения гидролиза LnF_3 выше 400° помещались в кварцевый сосуд, заполненный сухим аргоном. Время проведения синтеза устанавливалось экспериментально и составляло для двойных фторидов лантана, празеодима и неодима 300–450 час., для двойных фторидов от самария до гадолиния — 550–620 час. и для аналогичных соединений от тербия до лютеция и иттрия — 700–900 час. Для лучшей гомогенизации образцы перетирались в боксе в агатовой ступке через каждые 50–70 час. отжига.

Сплавление хорошо перетертых смесей осуществлялось при 800–900° в никелевых сосудиках, помещенных в кварцевый сосуд в токе сухого аргона. Полученные двойные фториды отжигались при 500–550° в течение 200–300 час. для Cs_3LnF_6 ($Ln=La, Pr, Nd$), а для остальных соединений время отжига составило 350–500 час.

Дифференциальный-термический анализ осуществлялся на пирометре Курнакова ПК-55 с Pt-Pt/Rh термопарой. Точность измерения температур составляла ±5°. Исследуемые образцы (~1,0–1,2 г) помещались в никелевые сосудики с герметично завинчивающимися крышками и снабженные карманом для термопары. На кривых нагревания и охлаждения исследуемых образцов присутствовало по одному эффекту, которые относились к конгруэнтному плавлению соединений Cs_3LnF_6 * ($Ln=La, Pr, Nd, Sm—Lu, Y$) (табл. 1). Рентгенофазовый анализ продуктов реакции показал идентичность фаз, образующихся как при сплавлении исходных компонентов, так и при твердофазном синтезе. Рентгенограммы Cs_3LnF_6 ($Ln=Pr, Nd, Sm—Lu, Y$) оказались сходными с рентгенограммой калиевого криолита (K_3AlF_6). Калиевый криолит имеет α- и β-модификации; высокотемпературная α-модификация имеет кубическую симметрию (пространственная группа (п.г.) $O_h^5-Fm\bar{3}m$, $a=8,65 \text{ \AA}$ ⁽⁹⁾), а низкотемпературная β-модификация имеет тетрагональную симметрию (п.г. $D_{4h}^{17}-I4/mmm$, $a=5,94 \text{ \AA}$, $c=8,46 \text{ \AA}$ ⁽¹⁰⁾). Расщепление рефлексов на рентгенограммах двойных фторидов (Cs_3LnF_6) соответствует тетрагональному искажению структуры

* Конгруэнтный характер плавления Cs_3LnF_6 известен из ранее изученных для некоторых фазовых диаграмм систем $CsF-LnF_3$ ⁽⁷⁻¹⁰⁾.

α -криолита (K_3AlF_6). Ранее было установлено (11), что Cs_3YF_6 , относящийся к структурному типу криолита, имеет параметры элементарной ячейки $a=6,89 \text{ \AA}$; $c=9,78 \text{ \AA}$ (п.г. D_{4h}^{17} — $I4/mmm$); наши данные, представленные в табл. 1, находятся в хорошем согласии с приведенными выше.

Интересно отметить, что при менее продолжительном отжиге некоторых соединений Cs_3LnF_6 ($Ln=Sm-Ho$), а именно, после сплавления в течение 200 час. и при твердофазном синтезе — 300—400 час. получались образцы, рентгенограммы которых были сходны между собой и характеризовались большим числом рефлексов. Полагая, что в данном случае мы имеем дело с низкотемпературными β -модификациями, мы попытались получить α - Cs_3LnF_6 ($Ln=Sm-Ho$) путем закалки в CCl_4 образцов, предварительно отожженных при температурах, близких к плавлению. Действительно, при этом получены фазы со структурой тетрагонально-искаженного криолита. На кривых нагревания и охлаждения тепловые эффекты, соответствующие переходам $\beta \rightleftharpoons \alpha$, не обнаруживались, вероятно, из-за их малой величины.

Параметры решеток Cs_3LnF_6 , имеющих структуру криолита, приведены в табл. 1. Для Cs_3LaF_6 получить качественные рентгенограммы не удалось. На рентгенограммах Cs_3PrF_6 и Cs_3NdF_6 заметного расщепления линий исходной кубической ячейки криолита не наблюдается и поэтому их структуры можно рассматривать как в кубическом, так и в тетрагональном аспектах (табл. 1). В качестве примера в табл. 2 приведены результаты индициро-

Рис. 1. И-К спектры поглощения соединений: 1 — Cs_3LaF_6 ; 2 — Cs_3PrF_6 ; 3 — Cs_3NdF_6 ; 4 — Cs_3SmF_6 ; 5 — Cs_3EuF_6 ; 6 — Cs_3GdF_6 ; 7 — Cs_3TbF_6 ; 8 — Cs_3DyF_6 ; 9 — Cs_3HoF_6 ; 10 — Cs_3ErF_6 ; 11 — Cs_3TmF_6 ; 12 — Cs_3YbF_6 ; 13 — Cs_3LuF_6 ; 14 — Cs_3YF_6

Cs_3LaF_6 получить качественные рентгенограммы не удалось. На рентгенограммах Cs_3PrF_6 и Cs_3NdF_6 заметного расщепления линий исходной кубической ячейки криолита не наблюдается и поэтому их структуры можно рассматривать как в кубическом, так и в тетрагональном аспектах (табл. 1). В качестве примера в табл. 2 приведены результаты индициро-

Таблица 1

Температура плавления и параметры элементарных ячеек соединений Cs_3LnF_6 ($Ln = La, Pr, Nd, Sm - Lu, Y$)

Соединение	T. пл., °C	Параметры решеток, Å				Соединение	T. пл., °C	Параметры решеток, Å					
		кубиче- ская симмет- рия *		тетрагональная симметрия **				кубиче- ская симмет- рия *		тетрагональная симметрия **			
		a	a	a	c			a	a	c			
Cs_3LaF_6	840	—	—	—	—	Cs_3DyF_6	1035	—	6,559	9,788			
Cs_3PrF_6	920	9,865	6,976	9,865	—	Cs_3HoF_6	1055	—	6,851	9,777			
Cs_3NdF_6	940	9,836	6,956	9,836	—	Cs_3ErF_6	1060	—	6,832	9,754			
Cs_3SmF_6	985	—	6,916	9,821	—	Cs_3TmF_6	1070	—	6,811	9,718			
Cs_3EuF_6	995	—	6,909	9,810	—	Cs_3YbF_6	1085	—	6,809	9,713			
Cs_3GdF_6	1000	—	6,904	9,803	—	Cs_3LuF_6	1095	—	6,802	9,705			
Cs_3TbF_6	1015	—	6,873	9,796	—	Cs_3YF_6	1055	—	6,867	9,780			

* Пространственная группа O_h^5 — $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$

** Пространственная группа D_{4h}^{17} — $I4/mmm$, $Z = 2$.

Таблица 2

Результаты индексирования рефлексов рентгенограммы Cs_3YbF_6

I	$d(\text{\AA})$	$10^4/d_{\text{эксп}}^2$	hkl	$10^4/d_{\text{выч}}^2$	I	$d(\text{\AA})$	$10^4/d_{\text{эксп}}^2$	hkl	$10^4/d_{\text{выч}}^2$
10	5,56	323	101	322	20	1,977	2559	204	2559
3	4,85	424	002	424	40	1,968	2582	312	2581
5	4,81	432	110	431	25	1,710	3420	224	3422
100	3,42	855	112	855	10	1,702	3452	400	3451
60	3,40	863	200	863	2	1,631	3759	323	3758
2	2,910	1181	211	1184	3	1,628	3773	411	3773
1	2,789	1286	202	1287	10	1,534	4250	116	4247
10	2,428	1696	004	1696	20	1,522	4317	420	4314
20	2,407	1726	220	1726					

вания рефлексов рентгенограммы Cs_3YbF_6 . Интересно отметить, что с уменьшением ионного радиуса р.з.э. тетрагональное искажение кубического криолита проявляется в большей степени. Так, если соотношение параметров c/a у Cs_3PrF_6 и Cs_3NdF_6 равно 1,414, то для Cs_3GdF_6 оно уже составляет 1,419, и для соединения с лютецием 1,427.

И.-к. спектры поглощения исследуемых соединений Cs_3LnF_6 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm} = \text{Lu}, \text{Y}$) записывались на спектрофотометре РЕ-457 в интервале 250–600 см⁻¹. На спектрограммах полученных образцов наблюдалась единственная полоса поглощения в области 325–400 см⁻¹, отнесенная напом к трижды вырожденному валентному колебанию октаэдра $\text{LnF}_6^- - v(F_{1u})$ (¹²); другая полоса малой интенсивности ~560–570 см⁻¹ является, вероятно, обертоном или составной частотой. Спектры приведены на рис. 1, а частоты валентных колебаний в табл. 3.

Таблица 3

Частоты валентных колебаний октаэдра в инфракрасных спектрах поглощения соединений
 Cs_3LnF_6 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm} = \text{Lu}, \text{Y}$)

Соединение	Ионный радиус Ln^{3+} , Å (¹³)	$v(F_{1u})$, см ⁻¹	Соединение	Ионный радиус Ln^{3+} , Å (¹³)	$v(F_{1u})$, см ⁻¹
Cs_3LaF_6	1,14	325	Cs_3DyF_6	0,92	374
Cs_3PrF_6	1,06	340	Cs_3HoF_6	0,91	377
Cs_3NdF_6	1,04	345	Cs_3ErF_6	0,89	382
Cs_3SmF_6	1,00	350	Cs_3TmF_6	0,87	385
Cs_3EuF_6	0,98	358	Cs_3YbF_6	0,86	390
Cs_3GdF_6	0,97	361	Cs_3LuF_6	0,85	392
Cs_3TbF_6	0,93	365	Cs_3YF_6	0,92	400

Как видно из характера спектров, представленных на рис. 1, октаэдр LnF_6^- в кристаллах испытывает лишь незначительное искажение, чему соответствует небольшая асимметрия полос $v(F_{1u})$. При уменьшении ионного радиуса р.з.э. от La до Lu, происходит заметное увеличение частоты валентного колебания $v(F_{1u})$ от 325 до 392 см⁻¹ (рис. 1). Это, вероятно, обусловлено ростом прочности связей Ln—F в рассматриваемом ряду, приводящий к росту силовой постоянной Ln—F. Некоторое аномальное повышение частоты $v(F_{1u})$ в спектре Cs_3YF_6 (до 400 см⁻¹) связано, вероятно, с эффектом массы, так как атом иттрия легче атомов р.з.э.

Были сняты и.-к. спектры как низкотемпературных β -модификаций Cs_3LnF_6 ($\text{Ln} = \text{Sm} = \text{Ho}$), так и закаленных высокотемпературных α -моди-

фикаций Cs_3LnF_6 . Частота валентного колебания октаэдра LnF_6 не меняется при переходе от одной модификации к другой.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
29 XI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Б. Шаймуратов, В. А. Ефремов и др., ЖНХ, т. 8, 2077 (1973). ² R. E. Thoma, G. D. Brunton, Inorg. Chem., v. 5, № 11, 1937 (1966). ³ E. Staritsky, L. B. Asprey, Anal. Chem., v. 29, № 5, 855 (1957). ⁴ D. A. Jones, W. A. Shand, J. Cryst. Growth., v. 2(6), 301 (1968). ⁵ A. Zalkin, D. Templeton, J. Am. Chem. Soc., v. 75, № 10, 2453 (1953). ⁶ Е. П. Дергунов, ДАН, т. 60, 1185 (1948); т. 85, 1025 (1952). ⁷ Г. А. Бухалова, Е. П. Бабаева, ЖНХ, т. 11, 337 (1966). ⁸ R. E. Thoma, In: Progress in the Sci. and Technol. of the Rare Earths, v. 2, London, 1966, p. 90. ⁹ E. G. Steward, H. P. Rooksby, Acta crystallogr., Copenhagen, v. 6, 49 (1953). ¹⁰ C. Brosset, Arkiv Kemi, Mineral. Geol., Ser. A, v. 21, 9 (1946). ¹¹ H. Bode, E. Voss, Zs. anorg. u. allgem. Chem., v. 290, 1 (1957). ¹² К. Накамото, Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, М., 1966, стр. 165. ¹³ L. M. Ahrens, Geochim. et cosmochim. acta, v. 2, 155 (1955).