

УДК 546.654/669'39'16

ХИМИЯ

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

ИЗУЧЕНИЕ ДВОЙНЫХ ФТОРИДОВ СОСТАВА CsLnF_6 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Lu}, \text{Y}$)

В настоящей работе приведены результаты исследования двойных фторидов Cs_3LnF_6 , выполненные нами методами дифференциально-термического, рентгенофазового (фокусирующая камера — монохроматор, $\text{CuK}\alpha$ -излучение) анализов и и.-к. спектроскопии. Исходными веществами для получения образцов служили фторид цезия и трифториды р.з.э., синтезированные нами по ранее ⁽¹⁾ использованной методике для получения HoF_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 герметически завинчивающихся никелевых сосудах, 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 сосудах, помещенных в кварцевый сосуд в токе сухого аргона. Полученные двойные фториды отжигались при 500–550° в течение 200–300 час. для Cs_3LnF_6 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$), а для остальных соединений время отжига составило 350–500 час.

Дифференциально-термический анализ осуществлялся на пирометре Курнакова ПК-55 с Pt—Pt/Rh термопарой. Точность измерения температур составляла $\pm 5^\circ$. Исследуемые образцы ($\sim 1,0$ – $1,2$ 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 * ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Lu}, \text{Y}$) (табл. 1). Рентгенофазовый анализ продуктов реакции показал идентичность фаз, образующихся как при сплавлении исходных компонентов, так и при твердофазном синтезе. Рентгенограммы Cs_3LnF_6 ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Lu}, \text{Y}$) 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 $\text{CsF} - \text{LnF}_3$ ⁽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

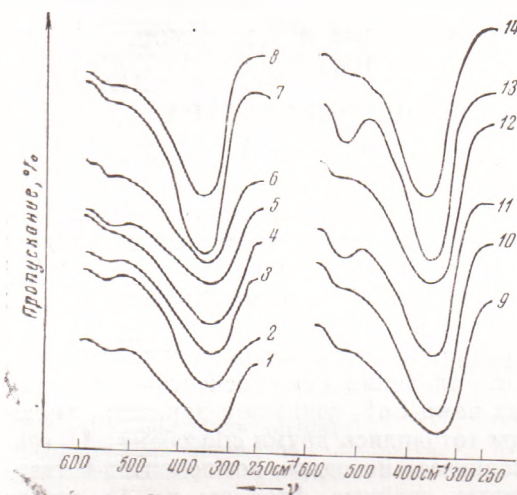


Рис. 1. И.-к. спектры поглощения соединений: 1 — Cs_3LaF_6 ; 2 — Cs_3PrF_6 ; 3 — Cs_3NdF_6 ; 4 — Cs_3SmF_6 ; 5 — Cs_3EuF_6 ; 6 — Cs_3GdF_6 ; 7 — Cs_3TbF_6 ; 8 — Cs_3DyF_6 ; 9 — Cs_3HoF_6 ; 10 — Cs_3ErF_6 ; 11 — Cs_3TmF_6 ; 12 — Cs_3YbF_6 ; 13 — Cs_3LuF_6 ; 14 — Cs_3YF_6

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 индифиро-

Таблица 1

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

Соединение	Т. пл., °C	Параметры решеток, А			Соединение	Т. пл., °C	Параметры решеток, А		
		кубическая симметрия *	тетрагональная симметрия **				кубическая симметрия *	тетрагональная симметрия **	
			а	а				с	а
Cs ₃ LaF ₆	840	—	—	—	Cs ₃ DyF ₆	1035	—	6,559	9,788
Cs ₃ PrF ₆	920	9,865	6,976	9,865	Cs ₃ HoF ₆	1055	—	6,851	9,777
Cs ₃ NdF ₆	940	9,836	6,956	9,836	Cs ₃ ErF ₆	1060	—	6,832	9,754
Cs ₃ SmF ₆	985	—	6,916	9,821	Cs ₃ TmF ₆	1070	—	6,811	9,718
Cs ₃ EuF ₆	995	—	6,909	9,810	Cs ₃ YbF ₆	1085	—	6,809	9,713
Cs ₃ GdF ₆	1000	—	6,904	9,803	Cs ₃ LuF ₆	1095	—	6,802	9,705
Cs ₃ TbF ₆	1015	—	6,873	9,796	Cs ₃ YF ₆	1055	—	6,867	9,780

* Пространственная группа $O_h^5 - Fm3m, Z = 4$

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

Результаты индирования 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 ($\text{Ln}=\text{La}$, Pr , Nd , $\text{Sm}-\text{Lu}$, 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 нами к трижды вырожденному валентному колебанию октаэдра LnF_6 — $\nu(\text{F}_{1u})$ ⁽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 ($\text{Ln} = \text{La}$, Pr , Nd , $\text{Sm} - \text{Lu}$, Y)

Соединение	Ионный радиус Ln^{3+} , \AA ⁽¹³⁾	$\nu(\text{F}_{1u})$, см^{-1}	Соединение	Ионный радиус Ln^{3+} , \AA ⁽¹³⁾	$\nu(\text{F}_{1u})$, 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 $\nu(\text{F}_{1u})$. При уменьшении ионного радиуса р.з.э. от La до Lu , происходит заметное увеличение частоты валентного колебания $\nu(\text{F}_{1u})$ от 325 до 392 см^{-1} (рис. 1). Это, вероятно, обусловлено ростом прочности связей $\text{Ln}-\text{F}$ в рассматриваемом ряду, приводящей к росту силовой постоянной $\text{Ln}-\text{F}$. Некоторое аномальное повышение частоты $\nu(\text{F}_{1u})$ 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-

фикации 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. Staritzky, 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).