

Б. С. ЗАХАРОВА, Л. П. РЕШЕТНИКОВА, академик А. В. НОВОСЕЛОВА

### ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ $KF - NdF_3$

Настоящая работа содержит результаты исследования фазовых равновесий в системе  $KF - NdF_3$ . Часть экспериментальных данных была опубликована нами ранее <sup>(1, 2)</sup>.

Согласно данным <sup>(3-9)</sup>, системы  $KF - LnF_3$ , где  $Ln = La, Ce, Pr$ , существенно отличаются от аналогичных систем, содержащих более тяжелые лантаниды ( $Sm, Tb - Er, Y$ ). <sup>(5, 10-13)</sup>, наличием области стабильных твердых растворов и термическим поведением образующихся соединений. В связи с этим изучение системы с трифторидом неодима, занимающим положение между  $Pr$  и  $Sm$ , представляет общий интерес.

Фазовые равновесия в системе  $KF - NdF_3$  исследовались нами методами дифференциально-термического (д.т.а.) и рентгенофазового анализом закаленных образцов. Для достижения равновесного состояния сплавы отжигались в течение 200—1500 час. в зависимости от температуры и скорости установления равновесия. Д.т.а. проводился на пирометре ФПК-55 с использованием  $Pt/Pt - Rh$  термопары. Рентгенофазовый анализ осуществлялся на отфильтрованном медном излучении на дифрактометре УРС-50 ИМ, в камере — монохроматоре типа Гинье и в камере РКД-57. Фторид калия готовился обезвоживанием  $KF \cdot 2H_2O$  ( $170^\circ$ ), фторид неодима был получен термическим разложением двойного фторида аммония и неодима при  $600^\circ$  в токе сухого аргона. Для предотвращения гидролиза при приготовлении смесей производилось в сухой камере, а сплавление, отжиг и исследование термических свойств — в запаянных эвакуированных кварцевых сосудах с платиновыми вкладышами. Методами химического и рентгенофазового анализом присутствие кислородсодержащих примесей в исследуемых образцах не обнаружено.

На рис. 1 представлена диаграмма конденсированного состояния системы  $KF - NdF_3$ , построенная на основании данных д.т.а. и рентгенофазового анализа. Температуры фазовых переходов указаны по кривым нагревания отожженных образцов, так как обратные переходы в некоторых случаях были сильно заторможены и иногда сопровождалась образованием промежуточных метастабильных фаз. Аналогичные явления наблюдались и в других фторидных системах <sup>(9, 14-16)</sup>.

Сравнение экспериментальных данных, приведенных на рис. 1, с данными, имеющимися в литературе <sup>(3-13)</sup>, показывает, что система  $KF - NdF_3$  обнаруживает большое сходство с системой  $KF - CeF_3$  <sup>(9)</sup> и сильно отличается от фторидных систем р.з.э. начиная с самария. В области концентраций 0—50 мол. %  $NdF_3$  при  $520^\circ$  наблюдался эндотермический эффект, наибольшая величина которого отвечает содержанию 25 мол. %  $NdF_3$  в смеси, что в сочетании с данными рентгенофазового анализа образцов, отожженных при  $530-570^\circ$ , указывает на образование соединения  $3KF \cdot NdF_3$ . Ниже  $520^\circ$  соединение распадается на  $KF$  и  $KF \cdot NdF_3$ .

Соединение  $3KF \cdot NdF_3$  так же, как и  $3KF \cdot CeF_3$  <sup>(9)</sup>, дает слабую дифракционную картину. Параметр кубической субъединицы соединения  $3KF \cdot NdF_3$ , определенный нами на основании наиболее интенсивных отражений, равен  $10,85 \pm 0,01 \text{ \AA}$  ( $Z=7$ ,  $\rho_{\text{исп}}=3,40 \text{ г/см}^3$ ,  $\rho_{\text{теор}}=3,41 \text{ г/см}^3$ ). Ис-

тинная ячейка гексагональная и по объему втрое больше кубической ( $a_r = a_k \sqrt{2}$ ,  $c_r = a_k \sqrt{3}$ ).

Наибольшая величина эндотермических эффектов при температурах 590 и 690° в области 0–50 мол. %  $\text{NdF}_3$  отвечает содержанию 33 мол. %  $\text{NdF}_3$ , что дает возможность предположить существование в указанном температурном интервале инконгруэнтно плавящегося соединения состава  $2\text{KF} \cdot \text{NdF}_3$ . Произвести закалку соединения  $2\text{KF} \cdot \text{NdF}_3$  не удалось.

В системе  $\text{KF} - \text{CeF}_3$  <sup>(9)</sup> не было обнаружено соединения состава  $2\text{KF} \cdot \text{CeF}_3$ . В связи с этим интерпретация данных в области составов 0–50 мол. %  $\text{LnF}_3$ , предложенная авторами <sup>(9)</sup>, несколько отличается от нашей. Возможно, что эти расхождения отражают реальные различия, связанные с изменением радиуса и электронной конфигурации р.з.э. Однако следует отметить, что американскими исследователями <sup>(9)</sup> был зафиксирован эффект при 485–500°, отнесенный ими к запаздывающему твердофазному разложению соединения  $3\text{KF} \cdot \text{CeF}_3$  \*. В системе  $\text{KF} - \text{NdF}_3$  термический эффект при 520° очевидным образом соответствует равновесному фазовому переходу, так как регистрируется и на кривых охлаждения, и на кривых нагревания отожженных образцов. Если и в системе  $\text{KF} - \text{CeF}_3$  эффект при 485–500° также соответствует равновесному переходу, данные американских исследователей трудно интерпретировать.

Соединение состава  $\text{KF} \cdot \text{NdF}_3$  разлагается по перитектической реакции при 755°. Рентгенограмма порошка соединения  $\text{KF} \cdot \text{NdF}_3$  индицируется в ромбической решетке (пространственная группа (п.г.)  $Pnma$ ,  $a = 6,202 \pm 0,008$ ;  $b = 3,749 \pm 0,005$ ;  $c = 15,43 + 0,03$  Å;  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{эксп}} = 4,72$  г/см<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{рент}} = 4,79$  г/см<sup>3</sup>) аналогично соединению  $\text{KF} \cdot \text{CeF}_3$  в системе  $\text{KF} - \text{CeF}_3$  <sup>(17)</sup> (п.г.  $Pnma$ ,  $a = 6,280$ ;  $b = 3,804$ ;  $c = 15,596$ ;  $Z = 4$ ). Как и следовало ожидать, замещение церия на неодим приводит к некоторому уменьшению параметров.

Температура перитектического разложения соединения  $\text{KF} \cdot \text{NdF}_3$  практически совпадает с данными по соединениям аналогичного состава в системах с трифторидами La, Ce, Pr <sup>(5–9)</sup>. Соединение состава  $\text{KF} \cdot 2\text{NdF}_3$  устойчиво до температуры перитектического разложения (1100°).

За исключением нескольких весьма слабых рефлексов, порошковая диаграмма образца  $\text{KF} \cdot 2\text{NdF}_3$ , отожженного между 400–730°, типична для флюоритовой решетки (п.г.  $Fm\bar{3}m$ ;  $a = 5,829 \pm 0,002$  Å;  $Z = 1\frac{1}{2}$ ). Очевидно, что атомы металлов при этом должны быть статистически распределены по катионным позициям, а избыточный фтор, по-видимому, находится в междузлиях (ср. <sup>(4)</sup>). Истинная ячейка этого соединения гексагональная и соотносится с кубической так же, как и в случае соединения  $3\text{KF} \cdot \text{NdF}_3$  ( $a_r = a_k \sqrt{2}$ ,  $c_r = a_k \sqrt{3}$ ). Характер гексагональной ячейки может определяться упорядоченным распределением избыточного фтора в решетке. Фаза, устойчивая при 400–730°, обнаруживает слабое двулучепреломление.

Поскольку на рентгенограммах соединения  $\text{KF} \cdot 2\text{NdF}_3$ , закаленного от температур выше 730°, отсутствуют линии, соответствующие гексагональной сверхструктуре, а также на основании данных кристаллооптического анализа, можно предположить, что при 730° имеет место термографически не регистрируемый переход, который носит характер «порядок — беспорядок».

Авторы <sup>(5)</sup> также указывают на полиморфизм соединения  $\text{KF} \cdot 2\text{CeF}_3$ . Существование  $\beta$ -модификации им удалось установить только по появлению слабого двулучепреломления у образцов, закаленных от температур 695–585°;  $\alpha$ -форма соединения  $\text{KF} \cdot 2\text{CeF}_3$  существует в виде изотропных кристаллов. В работе <sup>(9)</sup> не уточняются ни характер перехода при 695°, ни структура полиморфных модификаций. В противоположность соединению  $\text{KF} \cdot 2\text{NdF}_3$ , соединение  $\text{KF} \cdot 2\text{CeF}_3$  устойчиво только от температу-

\* Система  $\text{KF} - \text{CeF}_3$  построена по кривым охлаждения и результатам рентгенофазового анализа закаленных образцов.

ры 585°, температуры же перитектического разложения этих соединений практически совпадают.

Мы полагаем, что в системе  $\text{KF} - \text{NdF}_3$ , при высоких температурах существует область кубических твердых растворов, аналогично тому, как это имеет место в системе  $\text{KF} - \text{CeF}_3$  (9). По-видимому, с образованием твердых растворов связано понижение температуры перитектического разложения соединения  $\text{KF} \cdot \text{NdF}_3$  к точке фазового перехода соединения  $\text{KF} \cdot 2\text{NdF}_3$ .

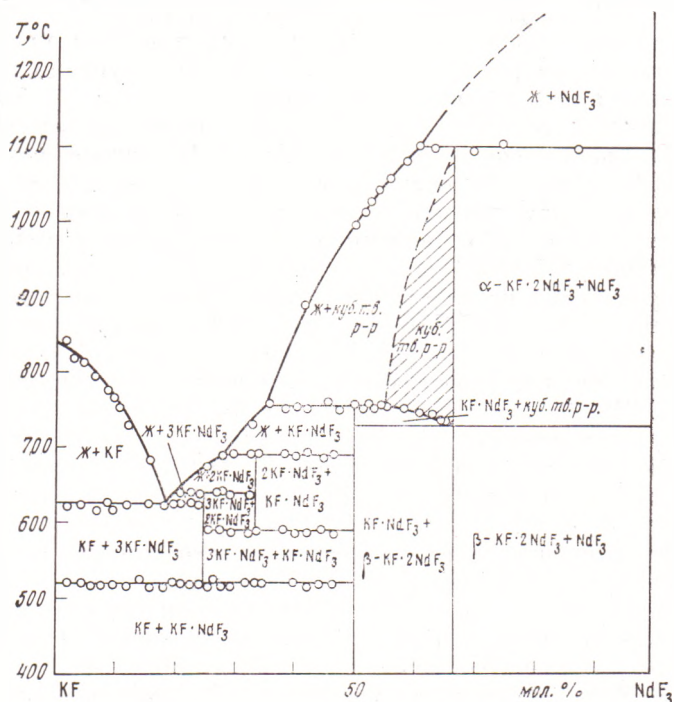


Рис. 1. Диаграмма состояния системы  $\text{KF} - \text{NdF}_3$

Полученные нами данные позволяют констатировать, что при переходе от  $\text{Nd}$  к  $\text{Sm}$  характер фазовых диаграмм систем  $\text{KF} - \text{LnF}_3$  претерпевает качественное изменение. В системах, содержащих  $\text{Nd}$  и более легкие р.з.э., наблюдается образование соединений со статистическим распределением металлов по катионным позициям. С устойчивостью подобных структур связано наличие областей кубических твердых растворов.

Такой же характер носят фазовые диаграммы большинства систем  $\text{NaF} - \text{LnF}_3$  (15), где также были обнаружены области стабильных твердых растворов. Оба ряда систем сходны и в том отношении, что в них не наблюдается образования конгруэнтно плавящихся соединений состава  $3\text{MF} \cdot \text{LnF}_3$ .

Для трифторидов  $\text{Sm}$  и более тяжелых р.з.э. напротив, характерно образование двойных соединений с  $\text{KF}$  с «дискретными» структурами, в которых одновалентный и трехвалентный катионы занимают кристаллографически существенно неэквивалентные позиции, и не свойственно образование стабильных фаз переменного состава (10-13, 15, 19).

По-видимому, с ростом отношения  $r_{\text{M}^{2+}}/r_{\text{M}^{3+}}$  (15) структуры со статистическим распределением катионов становятся термодинамически не стабильными, причем калий обладает таким большим радиусом, который позволяет проследить переход от «статистических» структур к структурам со строго фиксированными катионными позициями. Действительно, например

в случае соединений типа  $3\text{KF} \cdot \text{LnF}_3$ , характер строения качественно изменяется при переходе от Nd к более тяжелым р.з.э. Соединения  $3\text{KF} \cdot \text{LnF}_3$ , начиная, по-видимому, с Sm, построены по мотиву  $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$  (<sup>18</sup>) (ср., например, (<sup>10-13</sup>)). Что касается Nd и р.з.э. с большими радиусами, то в этом случае, скорее всего, имеет место статистическое распределение металлов по катионным позициям решетки.

Различие в структурах  $3\text{KF} \cdot \text{LnF}_3$  находит отражение в характере термического поведения. Двойные фториды состава  $3\text{KF} \cdot \text{LnF}_3$  со статистической структурой существуют в узком температурном интервале и претерпевают перитектический распад при температурах ниже 700°. Соединения  $3\text{KF} \cdot \text{LnF}_3$  с «дискретным» строением плавятся конгруэнтно выше 900° (<sup>3, 10-13</sup>).

Существование стабильных кубических фаз со статистическим распределением металлов по позициям катионов в решетке, помимо отношения ионных радиусов щелочного металла и р.з.э., определяется целым рядом факторов, связанных с наличием в решетке дефектов различного типа. Так, например, в работе (<sup>10</sup>) отмечается стабилизация кубических фаз в системе  $\text{KF} - \text{TbF}_3$  в присутствии воды, создающей дополнительные дефекты в структуре.

Подробнее вопросы, связанные с характером строения фаз в системе  $\text{KF} - \text{NdF}_3$ , будут рассмотрены отдельно.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
1 II 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. С. Захарова, Л. П. Решетникова, А. В. Новоселова, Вестн. Московск. ун-в., сер. хим., в. 3, 102 (1967). <sup>2</sup> Б. С. Захарова, Л. П. Решетникова, А. В. Новоселова, Тр. II Всесоюз. симп. по неорганич. фторидам, М., 1970, стр. 183. <sup>3</sup> W. Zachariassen, J. Am. Chem. Soc., v. 70, 2147 (1948). <sup>4</sup> W. Zachariassen, Acta crystallogr., v. 1, 266 (1948); v. 2, 288 (1949). <sup>5</sup> Е. П. Дергунов, ДАН, т. 60, 1185 (1948); т. 85, 1025 (1952). <sup>6</sup> Ху Чи Цзю, Кандидатская диссертация, МГУ, 1960. <sup>7</sup> Г. П. Бухалова, Э. П. Бабаева, ЖНХ, т. 11, 3, 624 (1966). <sup>8</sup> Г. П. Бухалова, Э. П. Бабаева, Г. М. Хлиян, ЖНХ, т. 10, 9, 2127 (1965). <sup>9</sup> С. J. Barton, L. O. Gilpatrick, G. D. Brunton, J. Inorg. and Nucl. Chem., v. 33, 2, 325 (1971). <sup>10</sup> В. П. Доронина, Л. Р. Бацанова, О. Г. Тарышкина, Тр. III Всесоюз. симп. по химии неорг. фторидов, Одесса, 1972, стр. 65. <sup>11</sup> М. П. Борзенкова, А. В. Новоселова, Г. Н. Кузнецова, Неорганические материалы, т. 7, 2, 242 (1971). <sup>12</sup> И. Б. Шаймуратов, Кандидатская диссертация, МГУ, 1973. <sup>13</sup> S. Aléonard, M. Labeau, Y. Le Fur, M. F. Gorius, Mat. Res. Bull., v. 8, 605 (1973). <sup>14</sup> R. E. Thoma, G. Hebert, H. Insley, Inorg. Chem., v. 2, 5, 1005 (1963). <sup>15</sup> R. E. Thoma, H. Insley, G. M. Hebert, Inorg. Chem., v. 5, 1222 (1966). <sup>16</sup> Б. П. Соболев, Д. А. Мунеев, В. П. Пашутин, ДАН, т. 150, 791 (1963). <sup>17</sup> G. D. Brunton, Acta crystallogr., B. 25, 600 (1969). <sup>18</sup> H. Vode, E. Voss, Zs. anorg. u. allgem. Chem., B. 290, 1 (1957) <sup>19</sup> S. Aléonard, G. Pouzet, J. Appl. Cryst., v. 1, 113 (1968).