

С. С. БАЦАНОВ, В. А. ЕГОРОВ, Ю. Б. ХВОСТОВ
**УДАРНЫЙ СИНТЕЗ ДИФТОРИДОВ ЛЕГКИХ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ**

(Представлено академиком И. В. Тананасевым 18 XII 1975)

В последние годы большое внимание уделялось синтезу дифторидов редкоземельных металлов (р.з.м.) и изучению их свойств. Наиболее близкие к стехиометрическому составу дифториды самария, европия и иттербия со структурой флюорита были получены нагреванием трифторидов с соответствующими р.з.м. (¹⁻⁴). При восстановлении TmF_3 металлическим тулием наблюдалось неполное превращение трифторида в дифторид, а при исследовании остальных систем $Ln-LnF_3$ новые фазы вообще не были обнаружены (¹).

В результате восстановления трифторидов Sm , Eu и Yb водородом (⁵⁻⁸) образуются флюоритоподобные фазы, представляющие собой твердые растворы трифторида в дифториде (аналогично системе CaF_2-YF_3), параметры ячеек которых уменьшаются с увеличением соотношения $F:Ln$. В случае восстановления EuF_3 удалось получить продукт, достаточно близкий к составу EuF_2 (⁸).

При восстановлении LnF_3 металлическим кальцием также получают SmF_2 , EuF_2 и YbF_2 , тогда как трифториды остальных р.з.м. восстанавливаются до металлического состояния (⁹).

Таким образом, все известные методы восстановления трифторидов р.з.м. дают согласующиеся результаты, что позволило предположить в качестве определяющего фактора стремление ионов Ln^{3+} к достижению стабильных электронных конфигураций типа $4f^7$ и $4f^{14}$. Именно такие структуры электронных оболочек полностью достигаются в случае наиболее устойчивых ионов Eu^{2+} и Yb^{2+} , меньшая же устойчивость Sm^{2+} и Tm^{2+} объясняется тем, что они только приближаются к подобным стабильным конфигурациям (^{9, 10}).

С целью преодоления инертности остальных р.з.м. к образованию дифторидов мы ужесточили условия проведения реакций восстановления в системе $Ln-LnF_3$, осуществляя ударное сжатие соответствующих смесей. В настоящей работе описываются результаты взаимодействия трифторидов и соответствующих р.з.м. легкой группы.

Смеси $Ln+LnF_3$ (с избытком металла против стехиометрии) подвергались ударному сжатию в цилиндрических ампулах сохранения при давлении ≥ 200 кбар и остаточной температуре $\geq 1000^\circ C$. После подрыва ампулы вскрывались и их содержимое изучалось рентгенографическим методом (прибор ДРОН-1,5, CuK_α -излучение, Ni-фильтр).

При сравнении рентгенограмм исходных смесей и продуктов ударного сжатия было обнаружено, что интенсивности линий исходных веществ в случае систем $La-LaF_3$, $Ce-CeF_3$, $Pr-PrF_3$ и $Nd-NdF_3$ резко уменьшаются и одновременно появляются линии новой фазы. В случае системы $Sm-SmF_3$ на рентгенограмме продукта реакции линии исходных веществ исчезают и появляются линии, характерные для известного SmF_2 , которые индицируются в кубической сингонии с параметром $a=5,869 \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с данными (³). Поскольку линии новых фаз на рентгенограммах продуктов реакций во всех изученных системах по расположе-

нию и интенсивностям согласуются с данными для SmF_2 можно утверждать, что при ударном сжатии смесей $\text{Ln}+\text{LnF}_3$ (где $\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) происходит восстановление трифторидов до дифторидов.

Экспериментальные данные и результаты индирования рентгенограмм дифторидов р.з.м. легкой группы приведены в табл. 1.

Следует отметить, что параметры кристаллической решетки полученных соединений практически не изменяются при варьировании условий взрывного воздействия. Так, изменение плотности заполнения исходных веществ в ампуле, варьирование стехиометрии смеси (разный избыток металла), повторные ударные обжаты влияют лишь на полноту превращения трифторида в дифторид.

Таблица 1

Рентгенографические данные дифторидов р.з.м. типа флюорита

<i>hkl</i>	Sm		La		Ce		Pr		Nd	
	<i>I</i> _{отн}	<i>d</i> , Å	<i>I</i> _{отн}	<i>d</i> , Å	<i>I</i> _{отн}	<i>d</i> , Å	<i>I</i> _{отн}	<i>d</i> , Å	<i>I</i> _{отн}	<i>d</i> , Å
111	100	3,39	100	3,36	100	3,32	100	3,30	100	3,27
200	20	2,934	25	2,920	27	2,874	30	2,856	25	2,840
220	60	2,076	35	2,063	45	2,033	60	2,026	50	2,007
311	27	1,768	22	1,760	25	1,733	35	1,726	25	1,711
222	8	1,695	3	1,681	5	1,656	10	1,651	10	1,640
400	4	1,467	4	1,461					5	1,093
331	8	1,346	6	1,337						
420	4	1,312	3	1,305						
422	10	1,199	5	1,192						
333,511	8	1,130	2	1,123						
<i>a</i> , Å	5,868		5,835		5,747		5,724		5,678	

Как видно из данных табл. 1, параметр кубической ячейки для всех дифторидов несколько ниже, чем следовало бы ожидать из экстраполяции известных параметров ячеек SmF_2 , EuF_2 и YbF_2 . Это обстоятельство может быть вызвано тем, что при образовании дифторида в недрах кристаллической структуры трифторида между ними происходит взаимодействие с получением твердого раствора, который, как было показано при исследовании систем $\text{SmF}_2-\text{SmF}_3$ и $\text{EuF}_2-\text{EuF}_3$ (⁴, ¹¹), имеет структуру флюорита, но более короткий (чем у чистого дифторида) параметр ячейки. При ударном сжатии смесей $\text{Sm}+\text{SmF}_3$ с разным избыточным содержанием металла мы действительно наблюдали постепенное уменьшение параметра кубической ячейки по мере уменьшения концентрации металла в исходной реакционной смеси. Если воспользоваться известными литературными данными об изменении параметра ячейки в зависимости от содержания трифторида в твердом растворе, то полученным в наших опытах соединениям можно приписать состав $\text{LnF}_{2,3}$.

Качественным подтверждением высказанных соображений служат результаты химического анализа продуктов ударного сжатия систем $\text{Ln}+\text{LnF}_3$. После отмывания свободного металла серной кислотой образцы анализировались на фтор (пиролизом с использованием Al_2O_3 в качестве катализатора) и р.з.м. (комплексометрически с эриохромом черным Т). Отношение F:Ln оказалось равным 2,4–2,5, что легко понять, если учесть наличие в продуктах взрывного обжата некоторого количества непрореагировавшего LnF_3 .

Кристаллооптическое исследование новых фаз показало их изотропность, причем показатели преломления в изученном нами ряду дифторидов изменяются от 1,645 (La) до 1,635 (Sm). Последние факты позво-

ляют также исключить наличие оксифторидов в этих фазах, поскольку показатели преломления последних превышают значение 1,8.

Авторы выражают благодарность Л. И. Копаневой за съемку рентгенограмм.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
физико-технических и радиотехнических измерений
Менделеево Московской обл.

Поступило
18 IV 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. Catalano, R. Bedford et al., J. Phys. Chem. Solids, v. 30, 1613 (1969). ² E. Kaiser, W. Falconer, W. Kleinperer, J. Chem. Phys., v. 56, 5392 (1972). ³ T. Petzel, O. Greis, Zs. anorg. Chem., B. 396, 95 (1973). ⁴ J. Stezowsky, H. Eick, Inorg. Chem., v. 9, 1102 (1970). ⁵ G. Beck, W. Nowacki, Naturwiss., B. 26, 495 (1938). ⁶ L. Asprey, F. Ellinger, E. Staritzky, In: Rare Earth Res., v. 2, 1964, p. 11. ⁷ K. Lee, H. Muir, E. Catalano, J. Phys. Chem. Solids, v. 26, 523 (1965). ⁸ T. Petzel, O. Greis, Zs. anorg. Chem., B. 388, 137 (1972). ⁹ Д. Браун, Галогениды лантаноидов и актиноидов, «Мир», 1972. ¹⁰ D. Johnson, J. Chem. Soc., A, 1969, 1528. ¹¹ B. Tanguy, J. Pontier et al., Bull. Soc. chim. France, 1972, 946.